



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique de la matière condensée et semi-conducteurs

Par :

M^{elle} Amina LARABI

Sur le thème

Etude par les méthodes ab initio de l'effet du co-dopage sur les propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués de type $A^N B^{8-N}$

Soutenue publiquement le 25/05/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. Ahmed HOUARI	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. Abdelhafid KELLOU	Professeur	Université d'Alger	Examineur
Mr. Abdelnour BENZAIER	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes	Examineur
Mr. Abdelkrim MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. Tarik OUAHRANI	Maître de Conférences A	ESSA Tlemcen	Examineur
Mr. Ghouti MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse

Division Étude et Prédiction de Matériaux,
Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables, Tlemcen.
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

“The beauty of a living thing is not the atoms that go into it, but the way those atoms are put together”

Carl Sagan

*A mes parents,
A ma famille,
Et à tous ceux qui me sont chers*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Dieu de m'avoir donné le courage et la force pour finaliser cette thèse.

Ce travail a été effectué au sein de l'unité de recherche des matériaux et des énergies renouvelables (URMER) sous la direction de monsieur le professeur Ghouti Merad, chef de la division Etudes et Prédiction des Matériaux (LEPM). Je lui exprime toutes mes reconnaissances et mes remerciements de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche.

Dans le cadre d'un contrat franco-algérien (CMEP-TASSILI n° 09 MDU 769) entre le CNRS/Institut Néel Grenoble et l'université de Tlemcen, j'ai eu la chance de bénéficier de plusieurs séjours dans le laboratoire Nanophysique et Semi-conducteur à Grenoble. Je tiens à remercier Henri Mariette, directeur de recherche à l'Institut Néel de Grenoble, pour son accueil et son aide précieuse. Je n'oublierai jamais les longues discussions scientifiques avec Régis André, Thierry Deutsch, Joël Cibert et Pascal Pochet.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse ; les examinateurs : Messieurs le professeur Abdelhafid KELLOU de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB), le professeur Abdelnour BENZAIK de l'Université Djilali Liabes de Sidi Belabbes, le professeur Abdelkrim Merad de l'université de Tlemcen, et Monsieur Tarik OUAHRANI (maitre de recherche A) de l'Ecole supérieure des Sciences appliquées (ESSA) de Tlemcen qui ont accepté d'examiner mon travail.

J'exprime toutes mes reconnaissances à Monsieur le professeur Ahmed Houari qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire ou d'ailleurs qui ont participé de près ou du loin à ce travail. Je pense tout particulièrement à Aouatef Sari et Ibrahim Abdellaoui pour le rôle crucial qu'ils ont joué dans la dernière année de ma thèse.

Un grand merci à Mourad pour les nombreuses lectures du manuscrit et sa patience. Ses remarques, sa disponibilité et son soutien m'ont permis d'améliorer mes connaissances scientifiques et pouvoir finaliser le manuscrit dans un court délai.

Je n'oublie pas de remercier mes autres amis qui étaient toujours là pour me soutenir, Ammaria, Malika et Karim.

Enfin, je remercie ma famille, en particulier mes parents, pour leur soutien.

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

AFM : Antiferromagnétique

APW : Méthode des ondes planes augmentées

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilués

DOS : Densité d'états

E_f : Energie de Fermi

FM : ferromagnétique

GGA : Approximation du gradient généralisée

GGA+U : Approximation du gradient généralisée avec la correction du Hubbard

J : Couplage d'échange magnétique

MBE : Epitaxie par jet moléculaire

m_{Cr} : Moment magnétique du chrome

m_O : Moment magnétique de l'oxygène

m_{Mn} : Moment magnétique du manganèse

m_{tot} : Moment magnétique total

PAW : Projector Augmented Wave

SC : Semi-conducteur

VASP : Vienna ab initio Simulation Package

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités	3
I.1. L'électronique de spin	3
I.2. Dopage des semi-conducteurs.....	4
I.2.1. Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI.....	5
I.2.2. Structure cristalline des SC de type II-VI.....	5
I.2.3. Structure de bande des SC de type II-VI.....	6
I.3. Métaux de transition Mn et Cr.....	7
I.4. Semi-conducteur II-VI dopé au Mn et au Cr.....	8
I.5. L'origine de l'ordre magnétique d'un semi-conducteur.....	8
I.6. Hydrogène dans les semi-conducteurs.....	9
I.6.1 Hydrogène et magnétisme dans les SC.....	11
I.6.2 Hydrogène et le magnétisme dans les DMS.....	11
I.6.2.1 Approches expérimentales.....	11
I.6.2.2 Approches théoriques.....	12
I.7. Bibliographie.....	13
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
Approche ab initio.....	16
I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	16
I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	16
I.1.2. L'approche de Khon et Sham.....	17
I.1.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	22
I.1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	22
I.1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
I.1.3.3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	23
I.2 Méthode des pseudo-potentiels.....	24
I.2. 1. Introduction.....	24
I.2. 2 Le principe du pseudo-potentiel.....	24
I.2. 3. Théorème d'annulation.....	25
I. 2. 4. Détermination des pseudo-potentiels.....	27
I.3. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).....	27
I.4. Bibliographie.....	29

Chapitre III : Résultats et discussion.....	31
 <i>Partie 1 : Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétique du Cd_{1-x}Mn_xTe</i>	
III. 1.1. Etude du tellure de cadmium.....	31
III. 1.1.a. Détails de calcul.....	31
III.1.1.b. Propriétés structurales.....	32
III. 1.1.c. Propriétés électroniques.....	33
III. 1.2. Etude de l'implantation de l'hydrogène dans le CdTe.....	34
III. 1.2.a. Détails de calcul.....	34
III. 1.2.b. Détermination du site préférentiel de l'hydrogène dans le CdTe.....	35
III. 1.3. Etude du semi-conducteur magnétique dilué CdTe dopé au Manganèse (Cd _{1-x} Mn _x Te).....	36
III. 1.3.a. Détails de calcul.....	37
III. 1.3.b. Propriétés électroniques et magnétiques du Cd _{0,875} Mn _{0,125} Te.....	37
III. 1.4. Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du Cd _{0,875} Mn _{0,125} Te.....	39
III. 1.4.a. Site préférentiel de l'hydrogène dans le semi-conducteur magnétique dilué Cd _{0,875} Mn _{0,125} Te.....	39
III. 1.4.b. Propriétés magnétiques et électroniques du Cd _{0,875} Mn _{0,125} Te dopé H.....	41
III.I. 5. Conclusion.....	45
 <i>Partie 2 : Etude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétique du Zn_{1-x}Cr_xO</i>	
III. 2.1. Etude de l'oxyde de zinc.....	46
III. 2.1.a. Détails de calcul.....	46
III. 2.1.b. Propriétés structurales.....	47
III. 2.1.c. Propriétés électroniques.....	48
III. 2.2. Etude de l'implantation de l'hydrogène dans le ZnO.....	50
III. 2.2.a. Détails de calcul.....	50
III. 2.2.b. Détermination du site préférentiel de l'hydrogène dans le ZnO.....	50
III. 2.2.c. Propriétés électroniques.....	51
III. 2.3. Etude du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au Chrome (Zn _{1-x} Cr _x O)...	52
III. 2.3.a. Détails de calcul.....	52

III. 2.3.b. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{1-x}Cr_xO$	53
III. 2.4. Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{0.963}Cr_{0.037}O$	56
III. 2.4.a. Site préférentiel de l'hydrogène dans le semi-conducteur magnétique dilué $Zn_{0.963}Cr_{0.037}$	56
III. 2.4.b. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{0.963}Cr_{0.037}O$ dopé H.....	58
III.2.5. Effet de la concentration de l'hydrogène sur les propriétés structurales et magnétiques du $Zn_{0.963}Cr_{0.037}O$	60
III.2. 6. Conclusion.....	64
III.3. Bibliographie.....	64
Conclusion Générale	67

Table des illustrations

Table des Figures

I.1 : (a) maille zinc blende du CdTe, (b) maille wurtzite du ZnO.

I.2 : structures de bande d'énergie calculées par la méthode du pseudo potentiel empirique : (a) CdTe, (b) ZnO.

III.1.1 : Maille élémentaire du CdTe dans la phase zinc blende.

III.1.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume (\AA^3)

III.1.3 : Densités d'états totales et partielles du CdTe obtenues par la GGA.

III.1.4 : Super-cellule ($2 \times 2 \times 2$) du CdTe contenant 64 atomes (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues)

III.1.5 : Sites de l'hydrogène dans la super-cellule CdTe (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues, H : sphères vertes)

III.1.6 : Super-cellule de $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues)

III.1.7 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ obtenues par la GGA.

III.1.8 : Les deux différentes positions de H dans la super-cellule $\text{Cd}_{0.875}\text{MnTe}_{0.125}$: (a) configuration I and (b) configuration II.

III.1.9 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dopé H, obtenues par la GGA.

III.1.10 : (a) La densité de charge électronique du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dope H et (b) la différence de la densité de charge électronique prise à partir du plan (100) pour les sites Mn et H.

III.2.1 : Maille élémentaire du ZnO dans phase wurtzite.

III.2.2 : Densités d'états totales et partielles du ZnO calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b).

III.2.3 : La structure atomique des différentes locations de l'hydrogène dans la super cellule (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, H : sphères vertes).

III.2.4 : Densités d'états totales et partielles du ZnO calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b).

III.2.5 : Super cellule de $\text{Zn}_{52}\text{Cr}_2\text{O}_{54}$ (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Cr : sphères bleus).

III.2.6 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Zn}_{0.9815}\text{Cr}_{0.0185}\text{O}$ calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b).

III.2.7 : Densité d'états électroniques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ calculées par la GGA+U totale (a) et partielle des orbitales 3d du Cr (b).

III.2.8 : La structure atomique des deux configurations avant relaxation, (a) distance de séparation d1 et (b) distance de séparation d2.

III.2.9 : La structure atomique de la configuration (d1) après relaxation.

III.2.10 : Densités d'états électroniques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ dopé H calculées par la GGA+U ; totale (a), partielle des orbitales 3d du Cr (b), partielle des orbitales 1s de H.

III.2.11 : Variation du moment magnétique total (m_{tot}) en fonction de la concentration de l'hydrogène 'x', avec les valeurs du volume de maille primitive V indiquées.

Liste des Tableaux

III.1.1 : Paramètre de maille « a » et le module de compressibilité B du CdTe.

III.1.2 : Les énergies totales ainsi que les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le CdTe.

III.1.3 : Les énergies totales ainsi que les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$.

III.1.4 : Les énergies totales E_T (eV), les énergies de formation E_f (eV) et les énergies de Fermi E_F (eV).

III.1.5 : Moments magnétiques totaux et partiels.

III.2.1 : Paramètres de maille a et c, paramètre interne u et module de compression B du ZnO.

III.2.2 : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO

III.2.3 : Les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le ZnO.

III.2.4 : Les énergies totales calculées des états spin polarisé E_{sp} et spin non polarisé E_{nsp} et la valeur absolue des différences d'énergie totale $|E_{sp}-E_{nsp}|$.

III.2.5 : Les énergies totales calculées des FM et AFM, et les différences d'énergie totale $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$.

III.2.6 : Moments magnétiques totaux de la super cellule (m_{total}) et partiels de l'atome de Cr (m_{Cr}) pour $\text{Zn}_{0.9815}\text{Cr}_{0.0185}\text{O}$ donnés par la GGA et la GGA+U.

III.2.7 : Moments magnétiques totaux de la super cellule (m_{total}) et partiels de l'atome de Cr (M_{Cr}) et de l'atome de l'hydrogène pour $\text{Zn}_{0.9815}\text{Cr}_{0.0185}\text{O}$ et $\text{H-Zn}_{0.9815}\text{Cr}_{0.0185}\text{O}$ donnés la GGA+U.

III.2.8 : Moments magnétiques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ en fonction de différentes concentrations d'hydrogène données par la GGA+U.

Introduction Générale

“A good beginning makes a good ending”

L'importance des applications de l'électronique de spin a conduit à la réalisation de nouveaux types de dispositifs, et donc, au développement des semi-conducteurs ferromagnétiques qui présente un objectif principal de la recherche dans ce domaine.

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), ont fait l'objet de plusieurs études durant les dernières années. Ces matériaux, qui combinent l'ordre magnétique avec les propriétés des semi-conducteurs, sont considérés comme un ingrédient important qui permet la réalisation des dispositifs pour des applications de la micro-électronique.

Vu son influence sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs, l'hydrogène est considéré comme un élément très important dans ces matériaux. Cependant, il existe dans tous les semi-conducteurs où il peut diffuser et interagir fortement avec les atomes de la structure hôte ou bien avec les impuretés et les défauts dans le réseau cristallin. En formant un complexe avec la majorité des impuretés, l'hydrogène peut éliminer l'activité électrique et optiques de ces dernières, ce qui le rend un agent agréable et des fois désagréable. La variété et la complexité des états de l'hydrogène dans le réseau ainsi que dans les centres de piégeage, ont rendu sa caractérisation par les méthodes expérimentales pratiquement impossible, ce qui nécessite l'étude théorique.

Un ordre magnétique lié à l'hydrogène a été découvert dans les surfaces de graphite par le Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X (XMCD) [1], ce qui prouve que cet élément peut jouer un rôle important dans la magnétisation des matériaux notamment ceux qui sont non-magnétiques. D'un autre côté, il est bien établi que l'implantation de l'hydrogène se révèle être une méthode simple et efficace pour générer un ordre magnétique dans le ZnO [2], qui offre des possibilités intéressantes pour des futures applications en raison de la forte diminution de la résistance électrique. Toutefois, les propriétés et la performance des dispositifs à base de CdTe dépendent du type et la concentration des impuretés telles que les métaux de transition et l'hydrogène qui peut être introduit involontairement durant la croissance. Le rôle attribué à l'hydrogène dans les semi-conducteurs à base de CdTe a attiré une grande attention dans la dernière décennie [3]. Les processus fondamentaux de son incorporation ainsi que ses interactions dans ces matériaux ne sont pas identifiés.

D'un autre côté, des études récentes ont montré que l'hydrogène peut être considéré comme un élément important pour l'amélioration des propriétés magnétiques des DMS à base du ZnO [4-7].

Le travail effectué durant cette thèse repose sur l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) à base des SC de type II-VI, plus précisément le CdMnTe et le ZnCrO.

La rédaction de cette thèse s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI et leurs différentes propriétés. Ensuite, le comportement de l'hydrogène dans les semi-conducteurs a été décrit, en citant les différents travaux expérimentaux et théoriques effectués dans ce cadre. Le deuxième chapitre correspond à une présentation des fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité permettant de situer le cadre théorique utilisé au cours de cette thèse. Le chapitre III présente les résultats obtenus par l'utilisation de la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité pour l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés physiques du deux semi-conducteurs magnétiques dilués. Il est subdivisé en deux parties, la première est consacrée à l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te, et la deuxième partie à l'étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétique du ZnO et Zn_{1-x}Cr_xO.

Bibliographie

- [1] Ohldag H, Esquinazi P, Arenholz E, Spemann D, Rothermel M, Setzer A and Butz T *New J. Phys.* **12**, 123012 (2010)
- [2] M. Khalid and P. Esquinazi, *Phys. Rev. B* **85**, 134424 (2012)
- [3] Hydrogen in semiconductors II, semiconductors and semimetals Vol. **61**, edited by N. H. Nickel (Academic, New York, 1999).
- [4] Z. H. Wang, D. Y. Geng, S. Guo, W. J. Hu and Z. D. Zhang, *App. Phys. Lett.* **92**, 242505 (2008)
- [5] Yong Chan Cho, Sung-Jin Kim, Seunghum Lee, Su Jae Kim, Chae Ryong Cho, Ho-Hyun Nahm, Chul Hong Park, Il Kyoung Jeong, Sungkyun Park, Tae Eun Hong, Shinji Kuroda and Se-Young Jeong, , *App. Phys. Lett.* **95**, 172514 (2009)
- [6] Yong Chan Cho, Seunghum Lee, Ho-Hyun Nahm, Su Jae Kim, Chul Hong Park, Su Yeon Lee, Sung-Jin Kim, Chae Ryong Cho, Hideomi Koinuma and Se-Young Jeong, , *App. Phys. Lett.* **100**, 112403 (2012)
- [7] Jun Kue Park, Kyu Won Lee, S. J. Noh, H. S. Kim, Cheol Eui Lee, *Curr. App. Phys.* **14**, 206-208 (2014)

Généralités

*“I don't want to believe. I want to know.”
Carl Sagan*

Sous l'impulsion de plusieurs découvertes récentes une nouvelle électronique émerge, qui associe le contrôle des courants de spins et de charges dans des nouveaux dispositifs intégrables aux circuits à haute densité de la microélectronique. Les mémoires RAM magnétiques en sont un premier exemple. Cette « Electronique de Spin » ou « Spintronique », aujourd'hui en pleine expansion, évolue vers les nano dispositifs hybrides associant semi-conducteurs et ferromagnétiques, et promet des applications à l'enregistrement, l'électronique, l'optoélectronique et l'information quantique.

I.1. L'électronique de spin

La spintronique (l'électronique de spin) est un domaine de la recherche moderne en plein essor, elle désigne un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin de la conduction électrique et observés dans des « nanostructures magnétiques ». Ces « nanostructures magnétiques » sont des structures construites à l'échelle du nanomètre avec des matériaux ferromagnétiques comme éléments de base. Les débuts de l'électronique de spin sont généralement associés à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) sur des multicouches métalliques, par l'équipe d'Albert Fert en 1988 [1]. Les recherches en électronique de spin se sont d'abord concentrées sur les multicouches métalliques au début des années 1990 puis se sont étendues à des types très divers d'hétéro-structures qui associent des matériaux magnétiques non seulement à des métaux mais aussi à des isolants ou des semi-conducteurs. Les applications actuelles les plus importantes de l'électronique de spin sont dans le domaine des technologies de l'information. Ainsi les têtes de lecture à GMR ont permis une forte augmentation de la densité d'information que l'on peut stocker dans des disques ou bandes magnétiques. Les perspectives importantes de l'application de l'électronique de spin poussent fortement la recherche fondamentale dans de nombreuses nouvelles directions.

L'élaboration d'hétéro-structures associant matériaux magnétiques et matériaux semi-conducteurs (SC) représente aujourd'hui une voie alternative pour la démonstration de nouveaux effets physiques de spintronique. Dans ce cadre, l'objectif général est de combiner l'électronique de spin (manipulation du spin) et électronique traditionnelle (manipulation de la charge) pour la réalisation de nouveaux dispositifs intégrés. De plus, même du seul point de vue de l'électronique de spin, les SC peuvent également amener l'avantage d'un temps de vie du spin plus long que dans les métaux, d'effets résonants liés à la quantification des niveaux d'énergie d'objets de basses dimensions (puits quantique ou boîte quantique) ou encore à la possibilité de codage de l'information magnétique en information optique et vice-versa [2].

En ce qui concerne l'utilisation des semi-conducteurs dans le domaine de la spintronique, le verrou technologique à lever pour progresser passe par la maîtrise de l'injection d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur et celle de la transformation d'une accumulation de spin en signal électrique. On explore actuellement deux voies, l'une exploite les propriétés des matériaux semi-conducteurs ferromagnétiques DMS (Diluted Magnetic Semiconductors) et l'autre vise à maîtriser les interfaces métal ferromagnétique/ semi-conducteurs.

I.2. Dopage des semi-conducteurs

L'incorporation d'une petite quantité d'atomes de métaux de transition magnétiques (Mn, Cr, Fe, Co, ...) dans une matrice de semi-conducteurs du type $A^{II}B^{IV}$ permet la formation des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Les DMS sont, donc, des alliages semi-conducteurs obtenus par substitution d'un élément métallique par un élément de transition, et présentant un comportement ferromagnétique à basse température. Les DMS permettraient en effet d'avoir des composants 'tout semi-conducteur' et donc de bénéficier de leurs avantages intrinsèques [3]. Parmi les matériaux les plus étudiés nous citerons les alliages du type $A^{II}B^{IV}$. Certaines propriétés physiques des DMS de type II-VI, notamment ceux qui sont à base du CdTe et ZnO, rendent ces matériaux particulièrement intéressants pour la réalisation de dispositifs spintroniques. Cependant, ces matériaux font l'objet de plusieurs recherches sur la spintronique grâce à plusieurs avantages :

- Intrinsèques : grand temps de vie (jusqu'à 100 ns) des porteurs polarisés permettant leur transport sur plusieurs centaines de nanomètres, forte efficacité dans la polarisation et l'injection de spins, localisation des porteurs au sein d'hétéro-structures dans des puits quantiques ou des boites quantiques.
- On peut ajuster le gap, le paramètre de maille et les contraintes, en fonction des besoins.
- Le fait que l'importance de leur facteur de Landé, qui quantifie le couplage entre les propriétés de spin et le champ magnétique extérieur, assure un splitting Zeeman conséquent.
- Les propriétés dépendantes du spin, telles que la rotation de Faraday géante sont ainsi amplifiées, et un champ magnétique assez faible peut suffire pour polariser totalement les porteurs au niveau de Fermi.

I.2.1. Semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI

Une des particularités des DMS est l'apparition de moments magnétiques localisés générés par le couplage électron-trou. Les DMS à base des semi-conducteurs (SC) II-VI font l'objet de plusieurs études ces dernières décennies, notamment ceux qui sont à base de tellurure de cadmium (CdTe) ainsi que l'oxyde du zinc (ZnO). Ces deux matériaux possèdent des propriétés magnétiques intéressantes, bien évidemment l'existence d'une phase ferromagnétique importante au-delà de la température ambiante.

I.2.2. Structure cristalline des SC de type II-VI

Les semi-conducteurs II-VI cristallisent dans la structure zinc blende (ZB) et/ou wurtzite (WZ). Ces deux types de structure sont formés par l'empilement de plans d'anions et de cations successifs. La phase wurtzite (WZ) se distingue de la phase blende de zinc (ZB) seulement par la séquence d'empilement des couches d'atomes. Les plans hexagonaux s'empilent suivant la séquence ABCABC selon $[111]$ en phase ZB (figure I.1(a)) et suivant la séquence ABAB selon $[0001]$ en phase WZ (figure I.1(b)).

Ces structures permettent des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Les semi-conducteurs II-VI sont formés d'anions (O, S, Se, Te) et de cations (Zn, Cd, Hg). Les composés à base du zinc (Zn) et cadmium (Cd) sont des semi-conducteurs et les composés à base du mercure (Hg) sont des semi-métaux. Notre étude sera consacrée aux semi-conducteurs CdTe et ZnO.

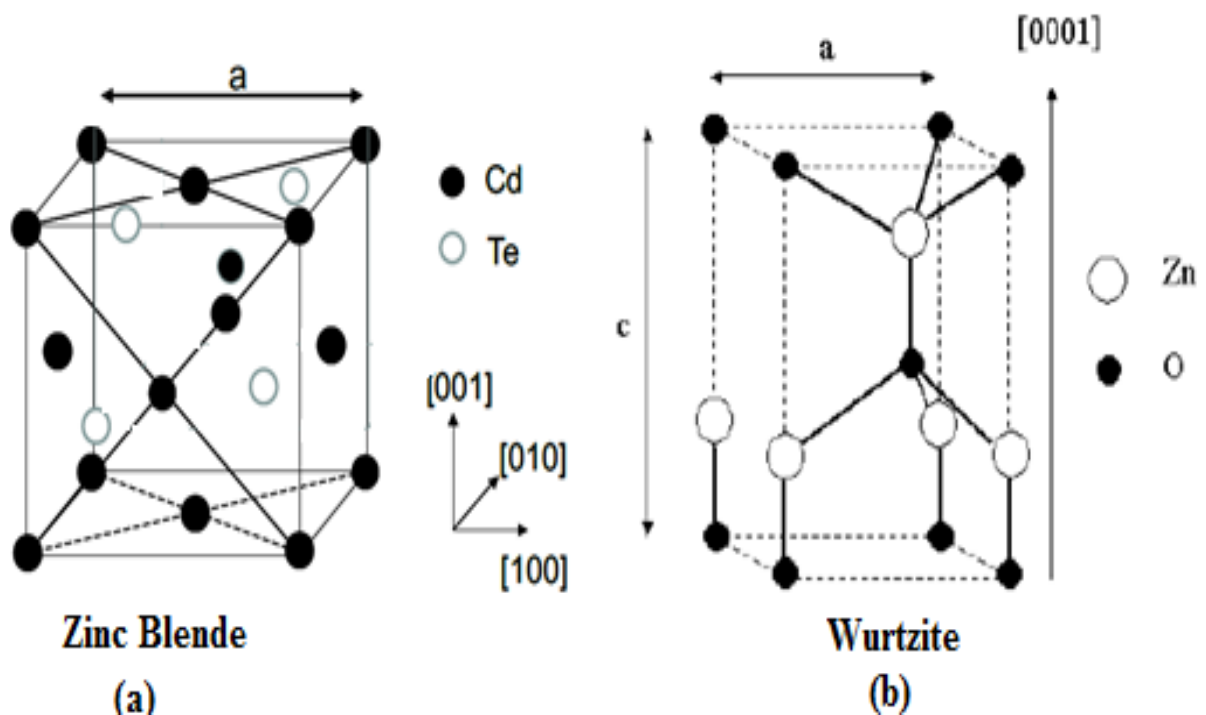


Figure I.1 : (a) maille zinc blende du CdTe, (b) maille wurtzite du ZnO.

Le tellure de cadmium CdTe cristallise dans la structure zinc blende qui appartient au groupe d'espace $FB43m$ (T_d) (Figure I.1. (a)), et correspond à deux sous-réseaux cubiques à face centrées formés respectivement des atomes de la colonne III et V décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale du cube. Le paramètre de maille a correspond à la longueur d'une arête du cube. L'oxyde de zinc (ZnO) cristallise dans la structure wurtzite (Figure I.1. (b)) appartenant au groupe d'espace $P63mc$ (C_{6v}^4), et correspond à deux sous-réseaux hexagonaux compacts composés d'atomes de chacune des deux colonnes (III-V ou II-VI) décalés de $3/8c$, c et a étant les paramètres de maille. La différence d'empilement implique une différence des anions premiers voisins autour d'un cation donnée et vice-versa. Pour la structure zinc blende, il y a 12 premiers voisins identiques, et pour la structure wurtzite, il existe deux types de premiers voisins, chacun au nombre 6.

I.2.3. Structure de bande des SC de type II-VI

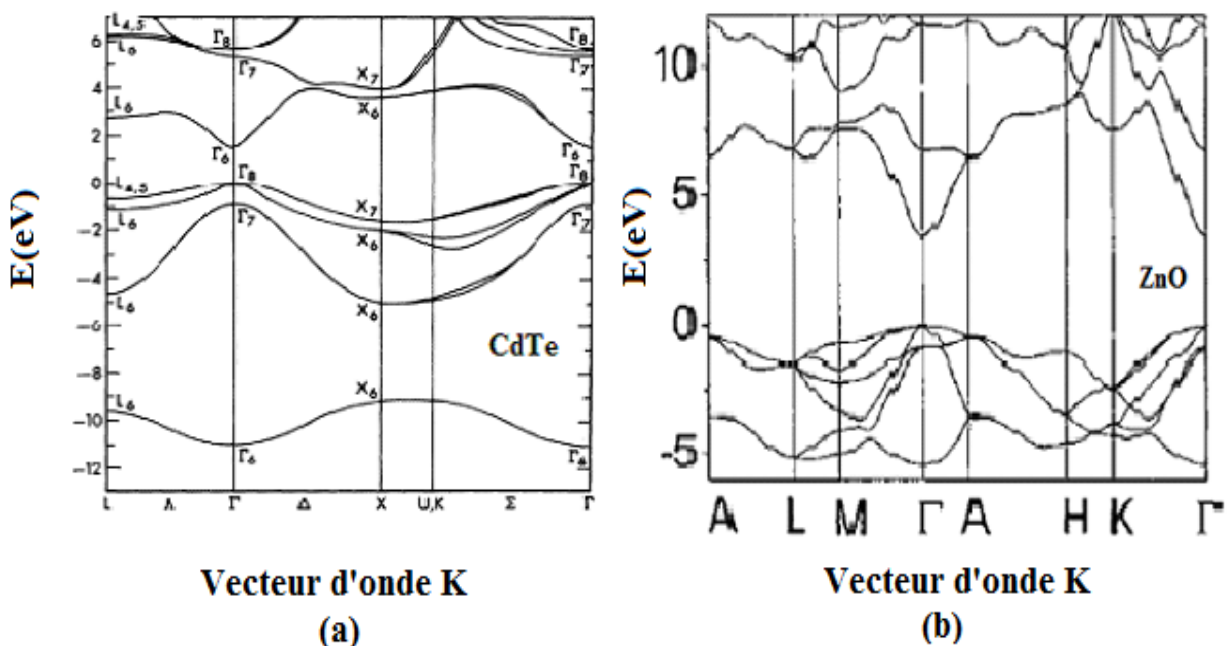


Figure I.2 : structures de bande d'énergie calculées par la méthode du pseudo potentiel empirique : (a) CdTe [4], (b) ZnO [5].

Dans un matériau semi-conducteur massif, les porteurs sont libres de se mouvoir selon les trois directions de l'espace. Les états d'énergie qui leur sont accessibles distribués selon des bandes d'énergie dont la structure exacte est déterminée par le potentiel cristallin et ses symétries. La description des propriétés optiques des semi-conducteurs à gap direct ne nécessite généralement que la connaissance des états électroniques au voisinage du centre de la zone de Brillouin, au

point Γ . Nous avons donc à décrire ici (Figure I.2) les structures de bandes des deux semi-conducteurs massifs (CdTe et ZnO) de chacune de deux phases ZB et WZ qui diffèrent en raison de différence entre leurs deux structures cristallographiques.

Les deux composés CdTe et ZnO sont des semi-conducteurs à gap direct avec une largeur de la bande interdite à température ambiante de 1.52 eV et 3.3 eV, respectivement. Les figures I.2. (a) [4] et I.2 (b) [5] montrent les structures de bande d'énergies des composées CdTe de type zinc blende et ZnO de type wurtzite calculés par la méthode empirique des pseudo-potentiels (EPM).

Dans le cas du CdTe, la bande de conduction est constituée principalement des états 5s de cadmium, et les états 5p du tellure forment la bande de valence. La structure de bande du CdTe présente un maximum de la bande de valence et un minimum de la bande de conduction en centre de zone de Brillouin, en $K=0$. La structure électronique du CdTe montre que la structure de bande lui permet des transitions verticales radiatives très important entre la bande de valence et la bande de conduction.

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur ZnO. Il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du zinc. La structure de bande du ZnO montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ .

Les matériaux semi-conducteurs ont été largement exploités dans les technologies de l'électronique car leurs propriétés électriques peuvent être facilement modifiées par un dopage électrique ou par une réduction de leur dimensionnalité.

I.3. Métaux de transition Mn et Cr

Les propriétés magnétiques du CdTe et ZnO seront basées sur l'utilisation du manganèse Mn et du chrome Cr. Ce sont deux métaux de transition des colonnes VIIB et VIB du tableau périodique, respectivement. Le manganèse possède deux électrons de valence sur une orbitale $4s^2$ tandis que le chrome possède un seul électron de valence sur une orbitale $4s^1$, ce qui leur permet de prendre la place des cations dans le CdTe et le ZnO. La différence importante entre ces deux métaux de transition et les éléments de la colonne II est que les orbitales 3d sont incomplètes ($3d^5$). Le niveau d'énergie 3d incomplet permet la formation de nombreux complexes.

I.4. Semi-conducteur II-VI dopé au Mn et au Cr

L'incorporation d'un métal de transition dans un semi-conducteur peut conduire à un dopage magnétique. Les métaux de transition comme le manganèse et le chrome, possèdent des électrons localisés sur une orbitale d. Les électrons d sont polarisés en spin, formant l'analogie d'un petit aimant, et ne participent pas à la conduction à cause de leur localisation.

Quand le Mn ou le Cr remplace un élément du groupe II dans un semi-conducteur II-VI, il ne transfère pas d'excès de charge vers les bandes. Un semi-conducteur II-VI dopé Mn ou Cr, appelé semi-conducteur magnétique dilué, garde donc son caractère isolant mais incorpore les propriétés magnétiques des électrons d localisés sur le Mn ou le Cr. Dans un semi-conducteur magnétique dilué, le fort couplage qui existe entre les porteurs du semi-conducteur et les électrons localisés de l'atome magnétique (interaction d'échange $sp-d$) donne lieu à des effets magnéto-optiques souvent qualifiés de « géants » [3, 6-7].

Dans ce travail, nous avons choisis ces deux dopants parce qu'il est bien établi, dans plusieurs études, que le Mn et le Cr sont les plus préférés parmi les métaux de transitions. Ces deux éléments ont une grande efficacité dans les changements de phases magnétiques dans les semi-conducteurs pour leurs comportements charge/spin spécifiques. Les DMS à base des semi-conducteurs dopés au Mn ou bien du Cr sont des bons candidats pour les applications en spintronique. Ces matériaux présentent des propriétés magnétiques idéales pour le stockage de l'information [3, 6-8].

I.5. L'origine de l'ordre magnétique d'un semi-conducteur

Souvent, l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons et à densité locale de spin non nulle présente un ordre magnétique correspondant soit à l'alignement des spins dans la même direction et le même sens, il s'agit de l'ordre FM, soit à un alignement de même direction mais de sens opposé deux à deux, il s'agit de l'ordre AFM, ou encore d'un alignement de spins de valeurs différentes, c'est l'ordre ferrimagnétique. L'absence d'ordre correspondant à une orientation aléatoire des spins étant l'état paramagnétique.

Bien que l'origine de l'ordre magnétique dans les matériaux soit générale, la prédiction du comportement magnétique d'un composé particulier reste extrêmement difficile à établir. La compréhension du comportement magnétique d'un matériau particulier ou d'une classe de matériaux peut s'avérer être un défi de taille [9-10].

Le comportement magnétique des DMS provient des moments magnétiques localisés, dilués dans le semi-conducteur hôte. Pour comprendre le magnétisme dans ces matériaux, il convient donc d'étudier les interactions de couplage entre ces spins. Dans ce contexte, les DMS à base des semi-conducteurs II-VI font, actuellement, l'objet d'intensives recherches dans le domaine de la spintronique. Cependant, l'hydrogène peut exister involontairement dans ces matériaux durant leur fabrication. Ce qui a donné la naissance à une curiosité chez les chercheurs pour connaître le comportement de cet élément dans cette catégorie des semi-conducteurs.

I.6. Hydrogène dans les semi-conducteurs

Premier élément de la table périodique et le plus abondant de la terre, l'hydrogène peut être incorporé facilement dans les matériaux. Comme étant élément chimique, l'hydrogène est l'atome le plus léger puisqu'il possède un seul électron.

Cet élément possède des comportements complexes lorsqu'il est introduit comme une impureté dans un semi-conducteur où il diffuse très rapidement et forme des liaisons avec les défauts intrinsèques ou avec d'autres impuretés dans une structure cristalline.

Un semi-conducteur peut contenir une concentration importante d'hydrogène à cause des techniques de croissance qui peuvent posséder de grandes quantités de cet élément dans l'environnement de croissance comme par exemple, l'ablation laser, MOCVD (dépôt de métal organique par voie chimique), ou bien la MBE (Epitaxie par jet moléculaire) qui est une technique connue par l'absence des contaminants durant le processus mais l'hydrogène peut exister dans l'atmosphère.

Les études de l'hydrogène dans les semi-conducteurs ont débuté en 1954, par l'équipe de Mollow [11]. Mollow et ses collaborateurs ont constaté, donc, que la cause principale de l'augmentation de la conductivité est l'existence de l'hydrogène. Les études de Haller et ses collaborateurs [12, 13] ont confirmé le résultat de Mollow et ils ont prouvé que l'existence de l'hydrogène dans le germanium élimine l'effet des impuretés actives électriquement mais, aussi, il peut activer les impuretés iso-électroniques qui sont à l'origine inactives électriquement.

D'un autre côté, en 1983, Sah et *al.* [14] ont réalisé des travaux qui l'ont conduit à démontrer que l'hydrogène peut être utilisé pour la passivation du phosphore dans le silicium, Pankove et *al.* [15] confirment ce rôle, de l'hydrogène, en utilisant la spectroscopie vibrationnelle. Dans ce cas, il est bien clair que l'hydrogène se comporte comme étant donneur dans le silicium dopé au phosphore puisqu'il passive l'accepteur. Mais, aussi, il peut passiver le phosphore donneur

dans le silicium en se comportant comme étant un accepteur, ce résultat a été démontré par Johnson et ses collaborateurs en 1986 [16]. Ces résultats montrent que l'hydrogène a un double rôle, il est un donneur dans les matériaux de type p et un accepteur dans les matériaux de type n, donc, souvent il neutralise la conductivité dominante. Ce comportement de l'hydrogène dans les semi-conducteurs a été démontré et décrit en détail par plusieurs techniques expérimentales [17-20]. En parallèle, la théorie a élucidé les interactions de l'hydrogène avec les semi-conducteurs [21-24], en montrant que H^+ a tendance à se situer au voisinage de l'anion et H^- est trouvé au voisinage du cation.

Il faut bien noter que, jusqu'au début des années 2000, la majorité des travaux théoriques et expérimentaux sur l'hydrogène dans les nitrures ont été focalisés sur le GaN.

La compréhension du comportement de l'hydrogène dans le Silicium et le nitrure de gallium a ouvert des champs aux études théoriques et travaux expérimentaux dont l'objectif principal est d'identifier l'effet ainsi que le comportement de l'hydrogène dans d'autres semi-conducteurs.

Dans le CdTe, et en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, Rak et *al.* [25] ont étudié la nature de l'impureté de l'hydrogène ainsi que son comportement. Ils ont montré, donc, que l'hydrogène préfère se situer dans les centres des liaisons et se comporte comme étant un donneur. L'étude du Kolkovsky et *al.* [26] confirme les résultats de Rak, en montrant que l'hydrogène en insertion dans le CdTe produit un niveau donneur en dessous de la bande de conduction dans le gap.

Dans le ZnO, Chris G et Van de Walle [27], ont effectué des calculs du premier principe pour mettre en évidence le comportement de l'hydrogène comme étant une source de la conductivité, ce comportement n'est pas le même dans les autres semi-conducteurs, où l'existence de l'hydrogène change seulement la nature de la conductivité. Ces résultats donnent des nouvelles compréhensions pour mieux contrôler et utiliser l'hydrogène dans les oxydes en générale.

Les travaux cités, ci-dessus, ont expliqué le comportement de l'hydrogène isolé dans les semi-conducteurs, et donc, ont formé des bases pour la compréhension de l'interaction de cet élément avec d'autres impuretés. En 1999, Neugebauer et *al.* [28] ont prouvé que l'hydrogène passive les accepteurs Mg, et ils ont montré que sa suppression est nécessaire pour réactiver les accepteurs dans le GaN.

Après toutes ces investigations, les chercheurs ont commencé à creuser de plus en plus pour identifier la nature des interactions entre l'hydrogène et les impuretés et notamment les métaux

de transition. La question qui s'est posée, y aurait-il une formation des complexes entre l'atome de l'hydrogène et des éléments de transition dans les semi-conducteurs ? La réponse à cette question, donnera une bonne explication de la relation entre l'hydrogène et le magnétisme.

I.6.1 Hydrogène et magnétisme dans les semi-conducteurs

Il faut noter que la volonté d'aller loin dans le domaine de la spintronique a ouvert le champ pour améliorer les propriétés magnétiques des SC et, donc, trouver des meilleures méthodes pour y arriver.

Parmi ces méthodes, l'introduction de l'hydrogène dans les SC présente un moyen très efficace pour la production d'un ordre magnétique dans ces matériaux. Ce phénomène a été découvert dans les surfaces du graphite par l'équipe du Ohldag en 2010 [29] ainsi que dans le ZnO pur [30-33] ce qui prouve que l'hydrogène joue un rôle très important dans le ferromagnétisme dans les semi-conducteurs qui sont d'origine non magnétique.

I.6.2 Hydrogène et le magnétisme dans les DMS

En ce qui concerne les DMS, le plus important est de connaître et comprendre la relation entre l'atome d'hydrogène et les métaux de transitions dopants. L'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques de ces systèmes reste toujours l'objectif principal des scientifiques.

Dans ce contexte, et dans le but de connaître davantage le comportement de l'hydrogène dans les semi-conducteurs magnétiques dilués, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés par plusieurs groupes de recherche.

I.6.2.1 Approches expérimentales

Après les études qui ont démontré que l'hydrogène peut passiver les accepteurs dans le GaN, K. H. Baik et *al.* [34] ont utilisé l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) pour la croissance des couches de (Ga, Mn)N avec une concentration de 3 at.% de Mn. Les échantillons ont ensuite été exposés à l'hydrogène dans le but de voir l'effet de la passivation sur les propriétés magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué (Ga, Mn)N. Les spectres résultants de l'analyse IR (Infra-Rouge) montrent clairement qu'il n'y a pas une formation des complexes Mn-H. K.H. Baik et *al.* ont prouvé que l'hydrogénation peut être considérée comme une technique importante pour améliorer les propriétés magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué (Ga, Mn)N.

Par contre, le travail effectué par Sebastian T. B. et *al.* [35], en réalisant une croissance par MBE des couches minces de $Ga_{1-x}Mn_xAs$, a montré que l'existence de l'hydrogène produit une

formation des complexes Mn-H. L'incorporation de l'hydrogène dans le $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ change qualitativement ses propriétés électroniques et magnétiques.

Les études sur l'effet de l'hydrogène n'ont pas été focalisées seulement sur les DMS à base des semi-conducteurs III-V, mais aussi sur ceux à base des semi-conducteurs II-V.

La majorité des études, citées dans la littérature, sur l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques des DMS à base des semi-conducteurs II-VI sont focalisées sur le ZnO dopé au Co.

Z. H. Wang et *al.* [36], et dans le but de voir l'effet d'hydrogénation sur ZnCoO, ont fabriqué des nano-cristaux à base du ZnCoO et ZnCoO : H. Les propriétés magnétiques de ces nano-cristaux ont été effectuées par un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Les résultats ont montré que le ferromagnétisme peut être amélioré après introduction de l'hydrogène dans le ZnCoO avec une concentration de 10% de Co, sans changer la phase originale du système. L'incorporation de l'hydrogène a été faite par la réalisation d'un recuit des nano-cristaux sous H_2 .

D'un autre côté, Yong Chan Cho et ses collaborateurs [37], ont montré que les interactions ferromagnétiques entre les ions du cobalt, dans le DMS ZnCoO, peuvent être contrôlées par l'introduction de l'hydrogène dans le système.

Dans une autre étude, Yong Chan Cho et *al.* [38] ont montré que l'injection de l'hydrogène avec une grande concentration influence de façon significative les propriétés magnétiques et électriques du DMS ZnCoO.

En utilisant la technique sol-gel, J. K. Park et *al.* [39] ont réalisé des échantillons à base du ZnCoO avec présence de l'hydrogène. Les résultats montrent que l'hydrogène interstitiel produit un couplage ferromagnétique dans le ZnO dopé au Co. L'hydrogène se comporte comme un donneur profond dans le ZnCoO exactement comme dans le cas de l'hydrogène dans le ZnO.

I.6.2.2 Approches théoriques

Il est bien établi que les méthodes de calculs *ab initio* présentent un moyen très important pour la prédiction des propriétés physiques des semi-conducteurs. Dans le cas des semi-conducteurs magnétiques dilués, les calculs *ab initio* sont utilisés pour prévoir le type de magnétisme et déterminer la nature des interactions magnétiques mises en jeu.

D'un autre côté, il est nécessaire de prédire le comportement de l'hydrogène et ses interactions avec les impuretés dans les semi-conducteurs magnétiques dilués.

En se basant sur des calculs du premier principe, Park et Chadi [40], ont étudié l'effet des impuretés d'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué ZnCoO. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation de la densité locale avec polarisation de spin (LSDA). Les résultats montrent que l'atome d'hydrogène produit une forte interaction spin-spin comparable au ferromagnétisme à haute température dans le ZnCoO. Dans un matériau les électrons, à haute température, déplacent dans tous les sens et donc les spins sont rapprochés l'un par rapport à l'autre. Dans le cas de l'absence de l'hydrogène, les spins des atomes interagissent mais faiblement. L'introduction de l'hydrogène conduit à la création de paires de spins proches, ce qui donne une forte interaction.

Dans le même système, ZnCoO, Yong Chan Cho et ses collaborateurs [37] ont montré, en calculant la structure électronique par l'approximation GGA+U, que le ferromagnétisme dépend de la position de l'hydrogène dans la structure cristalline ZnCoO et la contribution des ions des métaux de transition.

En utilisant l'approximation de la GGA+U, Yong Chan Cho et al. [38] ont montré que la position stable de l'hydrogène dans le ZnCoO dépend de la méthode utilisée pour l'injection de l'hydrogène dans le système.

Dans le semi-conducteur magnétique dilué GaMnN, M. S. Wu et al. [41] ont étudié l'effet de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du GaN dopé au Mn. en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats de calcul ont montré que l'hydrogène préfère former un complexe avec l'azote (H-N) et non pas avec le manganèse (Mn). L'introduction de l'hydrogène dans le (Ga, Mn)N produit une augmentation de 25% du moment magnétique du système.

I.7. Bibliographie

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)
- [2] H. Mariette, Y. Léger, L. Maingault, T. Clément, F. Tinjod, L. Besombes, C. Bougerol, H. Boukari, J. Cibert, D. Ferrand, *Croissance auto-organisée et spectroscopie optique de Boîtes quantiques individuelles : photon unique et spin unique* (2006)
- [3] J. Cibert, D. Ferrand, *Image de la physique*, **99** (2003-2004)
- [4] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976)

- [5] W. J. Fan, J. B. Xia, P. A. Agus, S. T. Tan, S. F. Yu and X. W. Sun. *J. Appl. Phys.* **99**, 013702-4 (2006)
- [6] L. Besombes, Y. Léger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, J. Cibert, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 207403 (2004).
- [7] Y. Léger, L. Besombes, J. Fernandez Rossier, L. Maingault, H. Mariette, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107401 (2006)
- [8] Y. F. Chen, F.F. Zhou, Q.G. Song, H. Y. Yan. Yang, X. Yang, T. Wei, *Physica B* **407**, 464-467 (2012)
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solids State Physics* (Saunders, Philadelphia, 1976)
- [10] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics* (Wiley, New York, 1999)
- [11] Mollow E. Die Wirkung von Wasserstoff auf die Leitfähigkeit und Lumineszenz von Zinkoxydkristallen. *Z. Phys.* **138**, 478-88 (1954)
- [12] Haller EE, Joos B, Falicov LM. *Phys. Rev. B* **21**, 4729-39 (1980)
- [13] Kahn JM, McMurray RE, Haller EE, Falicov LM. *Phys. Rev. B* **36**, 8001-14 (1987)
- [14] Sah CT, Sun JY, Tzou, JJ. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 204-6 (1983)
- [15] Pankove JI, Carlson DE, Berkeyheiser JE, Wance RO. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2224-25 (1983)
- [16] Johnson NM, Herring C, Chadi DJ. *Phys. Rev. B* **56**, 769-72 (1986)
- [17] Stavola M, Bergman K, Pearton SJ, Lopata J. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2786-89 (1988)
- [18] Bech Nielsen B, Anderson JU, Pearton SJ. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 321-24 (1988)
- [19] Zundel T, Weber J. *Phys. Rev. B* **39**, 13549-52 (1989)
- [20] Stutzmann M, Harsanyi J, Breitschwerdt A, Herrero CP. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1667-69 (1988)
- [21] Estreicher S. *Mater. Sci. Eng. R* **14**: 319-412 (1995)
- [22] Chang KJ, Chadi DJ. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 937-40 (1989)
- [23] Zhang SB, Jackson WB, Chadi DJ. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2575-78 (1990)
- [24] Van de Walle CG, Denteneer PJH, Bar-Yam Y, Pantelides ST. Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon. *Phys. Rev. B* **39**, 10791-808 (1989)
- [25] ZS. Rak, S. D. Mahanti and Krishna C. Mandal, *J. Electron. Mater.* **38**, N°8 (2009)
- [26] VI. Kolkovsky, V. Kolkovsky, K. Bonde Nielsen, L. Dobaczewski, G. Karczewski, and A. Nylandsted Larsen, *Phys. Rev. B* **80**, 165205 (2009).
- [27] Chris G and Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.* **85**, N°5, 1012-1015 (2000).
- [28] Neugebauer J, Van de Walle CG. Theory of hydrogen in GaN. See Ref. 20, **61**, 479-502 (1999)

- [29] Ohldag H, Esquinazi P, Arenholz E, Spemann D, Rothermel M, Setzer A and Butz T. *New J. Phys.* **12**, 123012 (2010)
- [30] Wang C, Zhou G, Li J, Yan B and Duan W. *Phys. Rev. B* **77**, 245303 (2008)
- [31] Woll C 2007 Prog. Surf. Sci. 82 55 [12] Sanchez N, Gallego S, Cerda J and Munoz M C. *Phys. Rev. B* **81**, 115301 (2010)
- [32] Liu E-Z, Liu J-F, He Y and Jiang J Z. *JMMM*, **321**, 3507 (2009)
- [33] M Khalid, P Esquinazi, D Spemann, W Anwand and G Brauer. *New J. Phys.* **13**, 063017 (2011).
- [34] K. H. Baik, R. M. Frazier, G. T. Thaler, C. R. Abernathy, and S. J. Pearton, J. Kelly, R. Rairigh, and A. F. Hebard, W. Tang and M. Stavola, J. M. Zavada, *App. Phys. Lett* **86**, N°26, 5458 (2003)
- [35] Sebastian T. B. Goennenwein, Thomas A. Wassner, Hans Huebl, Martin S. Brandt, Jan B. Philipp, Matthias Opel, Rudolf Gross, Achim Koeder, Wladimir Schoch, and Andreas Waag, *Phys. Rev. Lett.* **92**, N°22, 227202 (2004)
- [36] Z. H. Wang, D. Y. Geng, S. Guo, W. J. Hu and Z. D. Zhang, *App. Phys. Lett.* **92**, 242505 (2008)
- [37] Yong Chan Cho, Sung-Jin Kim, Seunghum Lee, Su Jae Kim, Chae Ryong Cho, Ho-Hyun Nahm, Chul Hong Park, Il Kyoung Jeong, Sungkyun Park, Tae Eun Hong, Shinji Kuroda and Se-Young Jeong, , *App. Phys. Lett.* **95**, 172514 (2009)
- [38] Yong Chan Cho, Seunghum Lee, Ho-Hyun Nahm, Su Jae Kim, Chul Hong Park, Su Yeon Lee, Sung-Jin Kim, Chae Ryong Cho, Hideomi Koinuma and Se-Young Jeong, , *App. Phys. Lett.* **100**, 112403 (2012)
- [39] Jun Kue Park, Kyu Won Lee, S. J. Noh, H. S. Kim, Cheol Eui Lee, *Curr. App. Phys.* **14**, 206-208 (2014)
- [40] C. H. Park and D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127204 (2005)
- [41] M.S. Wu, B. Xu, G. Liu, X.L. Lei, C.Y. Ouyang, *Physica B* **425**, 38–41 (2013)

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

*"I think I can safely say that nobody understands
quantum mechanics."*

Richard Feynman

Approche *ab initio*

L'objectif principal des méthodes *ab initio* est la prédiction des propriétés des matériaux, par la résolution de l'équation de Schrödinger [1], sans utiliser de variables ajustables. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible le calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

I.1.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [2] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Les électrons réagissent donc instantanément aux changements de positions des ions et on peut alors résoudre les équations concernant les électrons en considérant que la position des noyaux est fixe. Pour déterminer l'état fondamental de N_e électrons, il faut calculer les énergies propres et les fonctions propre de l'Hamiltonien à plusieurs corps :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\|r_i - r_{\alpha}\|} + \sum_{j < i}^{N_e} \frac{1}{\|r_i - r_j\|} \quad (II.1)$$

où les indices i et j parcourent l'ensemble des électrons et l'indice α l'ensemble des noyaux. On appelle V le potentiel extérieur pour les N_e électrons et v le potentiel extérieur pour un électron.

$$V(r_1, \dots, r_{N_e}) = \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{\|r_i - r_{\alpha}\|} \quad (II.2)$$

Il faut donc résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H = (x_1, x_2, \dots, x_{N_e})\psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = E\psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \quad (II.3)$$

Où les variables x_i désignent à la fois les variables d'espace r_i , et les variables de spin s_i .

Comme le nombre N_e d'électrons pour un solide est de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_a \approx 10^{23}$, le problème doit être simplifié pour pouvoir être résolu. Pour cela on cherche à substituer l'inconnue du problème $\psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e})$, par la variable $\rho(x)$ qui est la densité électronique définie par :

$$\rho(x) = N_e \sum_{s_i \neq s_1} \int dr_2 \dots \int dr_{N_e} \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) \quad (II.4)$$

L'intégration se fait sur toutes les variables d'espace sauf une et sur toutes les variables de spin. Il peut sembler impossible à première vue de condenser autant l'information, puisque nous sommes passés d'une inconnue à $3N_e$ variables, à une inconnue à 3 variables (si on néglige le spin). Pourtant, le premier théorème de Hohenberg et Kohn [3] autorise cette substitution de manière rigoureuse c. à. d que pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe, le potentiel externe est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité de particules dans l'état fondamental. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn permet aussi d'affirmer que la résolution de ces équations peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie. Ce deuxième théorème montre d'une part, qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et d'autre part, que cette énergie obéit au principe variationnel.

I.1.2. L'approche de Kohn et Sham

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [4] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique.

On est alors capables de déterminer la densité électronique et toutes les propriétés de l'état fondamental de tout système par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)d^3r \quad (II.5)$$

Où v est le potentiel externe défini par (II.2) et $F[\rho]$ est une fonction universelle ne dépendant pas du système.

Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F[\rho]$. Il faut donc trouver une approximation de $F[\rho]$ qui explicite l'expression à minimiser. On peut décomposer $F[\rho]$ sous la forme :

$$F[\rho] = T[\rho] + W[\rho] \quad (II.6)$$

Où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W[\rho]$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{xc} :

$$W[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (II.7)$$

Il reste alors à déterminer le terme cinétique $T[\rho]$ et les termes d'échange et corrélation E_{xc} . En 1965, Kohn et Shan ont proposé une approche pour résoudre ce problème en passant par un problème auxiliaire d'électrons qui n'interagissent pas entre eux. Ceci donne la forme fonctionnelle de T et remplace v par un potentiel effectif :

$$H_s = T_s + V_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right) \quad (II.8)$$

Où H_s est l'Hamiltonien de N_e électrons n'interagissant pas. Alors il existe une fonctionnelle $E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(r)\rho(r)d^3r$ dont la minimisation donne la densité exacte de l'état fondamental ρ_s . $T_s[\rho]$ est également une fonctionnelle universelle, qui représente l'énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas. Dans ce cas on peut toujours écrire la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det[\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N_e}] \quad (II.9)$$

Où les ϕ_i sont des fonctions d'onde mono-électroniques.

L'énergie cinétique se met alors sous la forme simple :

$$T_s = \sum_i f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (II.10)$$

Où f_i est le nombre ou bien la probabilité d'occupation de l'orbitale ϕ_i compris entre 0 et 1. La densité se met sous la forme

$$\rho_s(r) = \sum_i f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (II.11)$$

L'énergie totale correspondante est une fonctionnelle explicité des orbitales ϕ_i et s'écrit :

$$E_s[\{\phi_i, f_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_i \int f_i \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr + \sum_i \int f_i |\phi_i(r)|^{2v_s(r)} dr \quad (II.12)$$

Pour trouver les équations régissant les ϕ_i , on doit minimiser $E_s[\{\phi_i, f_i\}]$ sous la contrainte que les orbitales soient orthonormées :

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (II.13)$$

On doit donc minimiser le Lagrangien généralisé :

$$\Omega[\{\phi_i, f_i\}, \{\lambda_{ij}\}] = E_s[\{\phi_i, f_i\}] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr - \delta_{ij} \right) \quad (II.14)$$

Et trouver les multiplicateurs de Lagrange λ_{ij} qui assurent l'ortho-normalité. δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

On constate qu'invertir i et j dans l'expression de la contrainte revient à évaluer son complexe conjugué. Comme la contrainte est réelle, la contrainte ou son conjugué doivent donner la même solution au minimum de la fonctionnelle. On a donc $\lambda_{ji}^* = \lambda_{ij}$. Comme la matrice (λ_{ij}) solution du problème est une matrice hermitienne de dimension N_e , on peut la diagonaliser. Les valeurs propres ε_i sont réelles et la matrice de passage (U_{ij}) est unitaire. On appelle ε la matrice diagonale, dont les éléments diagonaux sont ε_i , alors :

$$(\lambda) = (U^*)(\varepsilon)(U) \quad (II.15)$$

On peut définir une transformation unitaire sur l'ensemble $\{\phi_i\}$ de la façon suivante :

Soit le vecteur dépendant de r ,

$$(\phi) = (\phi_1(r), \phi_2(r), \dots, \phi_{N_e}(r)) \quad (II.16)$$

On peut lui appliquer la matrice U . Ceci nous donne un vecteur dépendant de r , $(\psi) = (\psi_1(r), \psi_2(r), \dots, \psi_{N_e}(r))$. Plus formellement :

$$\psi_i(r) = \sum_k U_{ik} \phi_k(r) \quad (II.17)$$

En regardant l'effet d'une transformation unitaire TU sur la densité ρ :

$$TU\rho(r) = \sum_i \psi_i(r) \psi_i^*(r) = \sum_{ikl} U_{ik} U_{il}^* \phi_k(r) \phi_l^*(r) \quad (II.18)$$

Comme U est unitaire, son inverse est égal à son adjoint :

$$\sum_i U_{ki}^{-1} U_{il} = \sum_i U_{ki}^* U_{il} = \delta_{kl} \quad (II.19)$$

Donc

$$TU\rho(r) = \sum_{kl} \delta_{kl} \phi_k(r) \phi_k^*(r) = \rho(r) \quad (II.20)$$

Toute transformation unitaire laisse donc ρ invariante. On peut démontrer de la même manière que T_s est invariant. La fonctionnelle $E[\{\phi_i, f_i\}]$ est donc invariante par transformation unitaire. L'état fondamental doit minimiser le Lagrangien généralisé :

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\phi_i} = \left(\frac{\delta\Omega}{\delta\phi_i^*} \right)^* = 0 \quad (II.21)$$

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\lambda_{ij}} = 0 \quad (II.22)$$

Ceci donne :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(r) + v_s(r) \phi_i(r) = h_s \phi_i(r) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j \quad (II.23)$$

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij}$$

Soit en notation matricielle

$$(h_s \phi) = (\lambda)(\phi) \quad (II.24)$$

$$(h_s \phi) = (U^*)(\varepsilon)(U)(\phi) \quad (II.25)$$

Si on applique (U) à gauche :

$$(U)(h_s \phi) = (\varepsilon)(U)(\phi) \quad (II.26)$$

Or h_s ne dépend pas de l'indice de l'orbitale i , et h_s est un opérateur linéaire. Il est donc indifférent d'appliquer l'opérateur h_s avant ou après la transformation unitaire :

$$(h_s \psi) = (\varepsilon)(\psi) \quad (II.27)$$

Donc, on transforme notre problème (II.21) et (II.22) en un problème aux valeurs propres où les ε_i sont les valeurs propres et $(\psi_i) = ((U)(\phi))_i$ sont les vecteurs propres.

On a détaillé le mécanisme de simplification des équations de Kohn et Sham pour expliquer plus clairement pourquoi cette simplification n'a pas lieu quand on utilise une fonctionnelle qui n'est pas invariante par transformation unitaire.

On revient maintenant au problème des électrons interagissant : L'hypothèse centrale de Kohn et Sham est que pour tout système en interaction, on peut trouver un potentiel v_s tel que la densité exacte du système $\rho(r)$ soit égale à $\rho_s(r)$, la densité du système d'électrons indépendants. On a donc remplacé un problème d'électrons interagissant par problème fictif plus simple où les électrons n'interagissent pas, mais évoluent dans un potentiel effectif. Un système acceptant ce type de représentation est dit v -non-interagissant-représentable [5]. v_s est appelé potentiel effectif. Pour calculer ce dernier, on réécrit l'énergie totale du système sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \int \rho(r)v(r)d^3r + E_{xc}[\rho] \quad (II.28)$$

Ici E_{xc} change de définition par rapport à l'équation (II.7) puisque

$$E_{xc} \Rightarrow E_{xc} + T - T_s \quad (II.29)$$

Elle contient donc une partie de l'énergie cinétique qui n'est pas dans $T_s[\rho]$.

Pour trouver v_s , on écrit que ρ doit minimiser les deux fonctionnelles $E_s[\rho]$ et $E[\rho]$. L'équation sur la dérivée de $E[\rho]$ et $E_s[\rho]$ par rapport à ρ nous donne alors :

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[\rho](r) \quad (II.30)$$

$v_{xc}[\rho](r)$ désigne le potentiel d'échange et de corrélation

$$v_{xc}[\rho](r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (II.31)$$

$$v_{Hartree} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (II.32)$$

et $v_{Hartree}$ le potentiel de Hartree. On s'est limité ici au système v -non-interagissant-représentable. De la même manière que pour le théorème de Hohenberg et Kohn, on peut étendre la définition de T_s sur un ensemble moins limité et montrer que l'approche de Kohn et Sham est toujours valable tant que l'état fondamental est non dégénéré.

En résumé pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on part d'une densité $\rho(r)$ initiale, à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif grâce à l'équation (II.30). On résout alors le problème aux valeurs propres (II.27), qui donne les ψ_i à partir desquels nous pouvons calculer ρ . On procède ainsi par itérations successives jusqu'à ce que la densité n'évolue plus d'une

itération à l'autre. En pratique on s'attache à ce que l'énergie totale ne varie plus à un seuil de tolérance près et on appelle ceci atteindre l'auto-cohérence.

I.1.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation regroupe tous les effets « multiélectroniques » d'un système de N_e électrons. Cette contribution provient de la nature purement quantique des électrons. La fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons doit être antisymétrique lorsque l'on échange deux électrons l'un avec l'autre, car les électrons sont des fermions (spin demi-entier).

Pour pouvoir faire le calcul il faut une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression en fonction de la densité ou des orbitales.

Au cours des années, différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont vu le jour, nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

I.1.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et de corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [6]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains inconvénients, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [7, 8]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand les liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

I.1.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte que l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et de corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [9] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de

maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrigé parfois la LDA [10, 11].

I.1.3.3 Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l. Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l. Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, $\hat{H}_{Hubbard}$ [12-15]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev *et al* [14], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (II.33)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev *et al.* [14-15] est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (II.34)$$

Dans cette approche, U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence $U_{eff} = U - J$.

I.2 Méthode des pseudo-potentiels

I.2.1. Introduction

Le développement de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [16] donne naissance à la méthode dite des pseudo-potentiels. Le formalisme de cette théorie a été introduit par Philips et Kleiman en 1959 [17], puis par Bassini et Celli en 1966 et fut par la suite développé par d'autres chercheurs.

Ce formalisme s'appuie sur un concept qui stipule que les états cristallins des bandes de conduction et de valence doivent être orthogonaux aux états du cœur. Cette idée a constitué le principe de base de l'OPW.

Cette théorie a réalisé des succès inattendus et a permis de résoudre beaucoup de problèmes. Ainsi on a pu prédire les caractéristiques essentielles de la structure quantique des solides bien avant que ces caractéristiques ne soient déterminées expérimentalement.

Le développement de la théorie du pseudo-potentiel a pris un essor considérable par l'introduction de la méthode des pseudo-potentiels empiriques qui donna des résultats très fiables concernant la structure électronique des solides et leurs propriétés optiques, puis a été développée en l'adoptant pour l'étude des surfaces et de l'ionocité.

I.2.2 Le principe du pseudo-potentiel

Cette méthode de calcul considère seulement les électrons de valences. Les électrons de cœur sont supposés être bloqués dans une configuration atomique alors que les électrons de valence circulent sous un faible potentiel.

Autrement dit, le pseudo-potentiel permet d'une part de limiter le nombre d'électrons de chaque type d'atome qui seront pris en compte explicitement pour construire le gaz des particules fictives et d'autre part de réduire la taille des bases d'ondes planes nécessaires à la représentation de ces états fictifs.

I.2. 3. Théorème d'annulation

Le théorème d'annulation [18] de Philips Kleiman dérive de la méthode OPW. Ce dernier décrit la fonction d'onde ψ (prise comme une combinaison d'une onde plane et d'une fonction du cœur) orthogonale aux états du cœur qui peuvent être groupés pour former un potentiel orthogonal.

Ce potentiel est répulsif car sa fonction est de garder les électrons de valence en dehors du cœur qui est l'objet de l'orthogonalisation.

Si le potentiel répulsif est additionné au potentiel attractif du cœur, ils s'annulent en donnant le pseudo-potentiel (très faible). Ce dernier peut être utilisé pour traiter le modèle de l'électron presque libre, ou autres techniques pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Si on néglige l'effet du cœur, on aboutit à la méthode du pseudo-potentiel local. Et si l'on tient compte de cet effet on aura la méthode du pseudo-potentiel non local. L'explication mathématique de la précédente description est présentée comme suit :

On commence par exprimer la fonction d'onde réelle ψ comme étant la somme d'une fonction d'onde lisse Φ (pseudo-fonction qui peut être développée en ondes planes) et d'une somme sur tous les états occupés du cœur Φ_t .

$$\Psi = \Phi + \sum_t b_t \Phi_t \quad (II.35)$$

Si la fonction d'onde est forcément orthogonale aux états du cœur tel que dans l'OPW alors :

$$\langle \Phi_t | \Psi \rangle = 0 \text{ D'où } b_t = \langle \Phi_t | \Phi \rangle$$

Ce qui donne la fonction d'onde sous la forme :

$$\Psi = \Phi - \sum_t b_t \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad (II.36)$$

Les fonctions d'onde doivent satisfaire à l'équation de Schrödinger indépendante de temps :

$$\text{Avec : } H = \frac{p^2}{2m} + V_c \text{ (} V_c \text{ est le potentiel attractif du cœur).}$$

Remplaçant l'équation (II.36) dans l'équation de Schrödinger, on obtient l'expression suivante :

$$H\Phi - \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle H \Phi_t = E\Phi - \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle E \Phi_t \quad (II.37)$$

Sachant que la fonction du cœur Φ_t est une fonction propre de l'hamiltonien H correspondant à la valeur propre E_t c'est-à-dire :

$$H\Phi_t = E_t\Phi_t$$

D'où l'équation (II.37) devient :

$$H\Phi - \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle E_t \Phi_t = E\Phi - E \sum_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \Phi_t \quad (II.38)$$

Si on arrange l'équation (II.38) on obtient :

$$H\Phi - \sum_t (E - E_t) \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle = E\Phi \quad (II.39)$$

L'équation (II.39) peut s'écrire sous la forme :

$$(H + V_R)\Phi = E\Phi \quad (II.40)$$

Avec :

$$V_R\Phi = \sum_t (E - E_t) \Phi_t \langle \Phi_t | \Phi \rangle \quad (II.41)$$

L'opérateur V_R est un non hermétique qui agit comme un potentiel répulsif de faible portée.

L'équation (II.40) est la nouvelle équation pour la pseudo-fonction Φ . Cependant, il est important de noter que la valeur propre E n'est pas une pseudo-énergie mais l'énergie réelle correspondante à la fonction d'onde réelle ψ .

Si H est séparé en une énergie cinétique et un potentiel attractif du cœur V_C , l'équation (II.40) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_C + V_R \right] \Phi = \left[\frac{p^2}{2m} + V \right] \Phi = E\Phi \quad (II.42)$$

D'où V est le pseudo-potentiel qui est la somme d'un potentiel attractif de longue portée V_C et d'un potentiel répulsif de faible portée V_R .

V devient faible dans les régions éloignées du cœur, et faiblement répulsif ou attractif près du cœur.

L'annulation est presque complète et le potentiel est relativement faible comparativement au potentiel de coulomb. L'effet de l'annulation a été démontré en détail par Cohen et Heine [18], et souvent référencé comme étant le théorème d'annulation de Philips et Kleiman.

Le pseudo-potentiel doit être suffisamment petit pour justifier le calcul des niveaux de valence par le modèle **NFEM** (Théorème de l'électron quasi libre).

Le pseudo-potentiel est une base pour expliquer les critères d'application du modèle NFEM, et de Sommerfeld [19]. Il nous reste maintenant à déterminer ces pseudo-potentiels.

I. 2. 4. Détermination des pseudo-potentiels

Le pseudo-potentiel cristallin peut être fondé à partir des pseudo-potentiels atomiques [18, 20] et de facteurs de structure qui placent les pseudo-potentiels dans leurs positions appropriées dans le cristal. Les facteurs de structure peuvent être obtenus à partir de l'analyse aux rayons X du cristal.

Il existe plusieurs méthodes pour construire des pseudo-potentiels :

- 1- Le choix des paramètres se fait en imposant aux pseudo-potentiels de reproduire quelques grandeurs mesurées du solide. Ce potentiel peut être utilisé pour calculer d'autres propriétés et analyser des données expérimentales. Cette approche est appelée la méthode du pseudo-potentiel empirique.
- 2- Le calcul des pseudo-potentiels se fait directement à partir d'informations sur la structure atomique. La partie du potentiel dû au réarrangement des électrons (puisque les atomes se condensent dans le solide) peut être calculée en utilisant les fonctions d'onde. Lorsque le problème est résolu de façon auto-cohérente, cette méthode est appelée « méthode du pseudo-potentiel auto-cohérent ».

Il est plus judicieux d'utiliser la transformée de Fourier du pseudo-potentiel, le pseudo-potentiel dans l'espace réciproque.

A cause de la périodicité du réseau, seule la connaissance du potentiel atomique pour des vecteurs d'onde spécifiques du réseau réciproque G est nécessaire.

La série de Fourier correspondante peut être tronquée à partir de certaines valeurs des vecteurs d'onde pour deux raisons :

- a- Le pseudo-potentiel est faible.
- b- Sa valeur près du cœur n'est pas prise en considération. Par exemple, seules les trois premiers coefficients ou facteurs de forme $V(G)$ sont nécessaires pour obtenir les niveaux énergétiques du cristal. Ainsi le problème se réduit à rechercher les $V(G)$ pour les atomes ioniques du cristal.

I.3. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)

Il existe plusieurs méthodes de calculs des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux. Celles-ci possèdent des avantages et des inconvénients, de différentes précisions et détails numériques (vitesse de calcul et mémoire de stockage d'informations) et sont basées sur différentes approximations. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode à base de pseudo-potentiels avec le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [21, 22] qui permet de simuler des systèmes périodiques. Ce logiciel utilise la théorie de la fonctionnelle de de la

densité (DFT) et exécute des calculs quantiques ab initio de dynamique moléculaire sur des systèmes périodiques [22-23]. Il offre le choix entre deux méthodes d'approximation pour la fonctionnelle : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Wang 91(PW91). Nous avons opté pour cette dernière dans notre travail car des études précédentes sur les semi-conducteurs II-VI [24-25] ont montré qu'elle est la mieux adaptée pour décrire les propriétés énergétiques de ces systèmes et donne une meilleure convergence de l'énergie [26]. Deux méthodes sont disponibles dans le logiciel VASP : la méthode du pseudo-potential ultra-doux (US-PP) et l'approche PAW [27].

Le code VASP résout les équations de Kohn-Sham de manière itérative grâce à diverses méthodes algorithmiques décrites dans [22].

Pour effectuer un calcul avec le code VASP, on a besoin de quatre fichiers d'entrée :

INCAR : c'est le fichier le plus important. Il contient la nature du calcul effectué, l'optimisation structurale, le calcul à spin polarisé, le calcul simple de l'énergie totale du système ...

K-POINT : les calculs se font dans l'espace réciproque, donc on doit définir un nombre de kpoints, après avoir fait un test de convergence.

POSCAR : contient la géométrie du système, positions atomiques et paramètre de maille.

POTCAR : c'est le fichier qui décrit les pseudo-potentiels et la configuration électronique du système. Dans le cas du VASP pour chaque atome, on doit choisir un pseudo-potential concernant le nombre des ondes planes et les électrons qui doivent être traités dans le calcul.

A la fin du calcul, nous obtenons plusieurs fichiers de sortie, nous citons particulièrement ceux que nous avons utilisé dans cette thèse :

OUTCAR : ce fichier contient toutes les données résultantes d'un calcul, les moments magnétiques, l'énergie totale, les forces et les contraintes exercées sur l'atome durant l'optimisation géométrique du système.

OSZICAR : donne un aperçu sur les itérations des cycles électroniques et ioniques.

CONTCAR : contient la structure géométrique finale après l'optimisation.

DOSCAR : contient les densités d'états électroniques totales et partielles.

CHGCAR : contient la densité d'électron de l'espace réel, séparant les deux parties des spins minoritaires et majoritaire et conduisant à la visualisation de la densité de charge ainsi que la densité de spin.

I.4. Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489, (1926); E. Schrodinger, *Ann. Phys.* **79**, 361, (1926)
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457, (1927)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964)
- [4] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133, (1965)
- [5] R. Dreizler and E. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990)
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)
- [7] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989)
- [8] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, 1992)
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- [10] G. Garcia, C. Elsasser, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **46**, 9829 (1992)
- [11] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58**, 11266 (1998)
- [12] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* **44** (3), 943-954 (1991)
- [13] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* **52**, 5467-5470 (1995)
- [14] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* **57**, 1505-1509 (1998)
- [15] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, *Phys. Rev. B* **56**, 4900-4908 (1997)
- [16] G. Herring, *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940)
- [17] J.C. Phillips, K.J. Kleinman, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959)
- [18] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, in *Electron structure and optical properties of Semiconductors* (Springer series in solid state, N.Y 1998)
- [19] Sommerfeld, *Z. Phys.* **47**, 1 (1928)
- [20] A. Davidov, *Théorie du solide* (1980)
- [21] G. Kresse, J. Hafner. *Phy. Rev. B* **47**, 558 (1993)
- [22] G. Kresse, Furthmuller, *Compt. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996)
- [23] Kresse G, Hafner J, *Phys. Rev. B* **49**, 14251(1994)

[24] Goniakowski J, Holender J M, Kantorovich LN, Gillan M J, Gillan J, White JA, *Phys. Rev. B* **53**, 257 (1996)

[25] Bates S P, Kresse G, Gillan M J, *Surf. Sci.*, 383, 386 (1997)

[26] ZS. Rak, S. D. Mahanti and Krishna C. Mandal, *Journal of Electronic Materials*, **38** N°8, (2009)

[27] Kresse G, Joubert D, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999)

Résultats et Discussion

*“If we knew what it was we were doing, it would not
be called research, would it?”
Albert Einstein*

Partie 1 : Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du $Cd_{1-x}Mn_xTe$

III. 1.1. Etude du tellurure de cadmium

III. 1.1.a. Détails de calcul

Le CdTe cristallise dans la structure cubique zinc blende, appelée aussi Sphalérite. La maille de cette structure se compose de deux réseaux cubiques à faces centrées, décalés d'un quart de la diagonale du cube. La cellule unité contient 8 atomes Cd positionnés en $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$ et $(1/2, 0, 1/2)$ et 8 atomes Te qui occupent les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ (Figure III. 1.1).

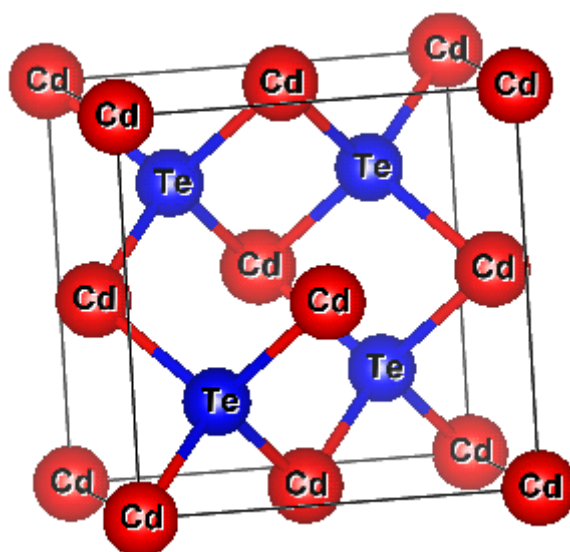


Figure III. 1.1 : Maille élémentaire du CdTe dans la phase zinc blende.

Les calculs ont été effectués par le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [1-2]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew Wang (PW91) [3] basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) [4] a été utilisée afin de prendre en compte les effets d'autocorrélation électronique. L'utilisation de la méthode DFT dans VASP implique une représentation des électrons du cœur par le potentiel PAW [5, 6]. L'optimisation des paramètres de calcul, notamment le Cut-off d'énergie cinétique E_c et la grille de points k est nécessaire pour trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Dans notre étude, les valeurs optimales sont, 350eV pour l'énergie de Cut-off et une grille de points k de $9 \times 9 \times 9$. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-7} eV.

Les pseudo-potentiels utilisés dans cette partie correspondent aux configurations de valence $5s^2 5p^4$ pour le Te et $4d^{10} 5s^2$ pour le Cd.

III.1.1.b. Propriétés structurales

L'optimisation structurale du CdTe s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , $E = f(v)$. Pour déterminer les paramètres de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compression, on a ajusté la courbe énergie totale en fonction du volume (Figure III. 1.2) par l'équation de Murnaghan [7], donnée par :

$$E(v) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{III. 1})$$

Où $E(v)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , V_0 est le volume de la cellule unité à une pression nulle, B'_0 est la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(\alpha^3)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta^2 V^2} \quad (\text{III. 2})$$

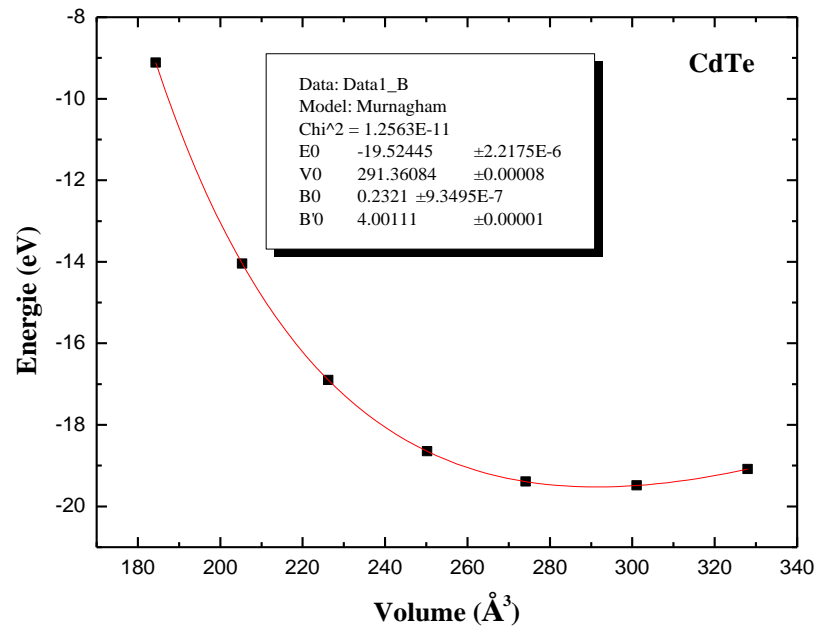


Figure III. 1.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Les valeurs du paramètre du réseau d'équilibre pour le CdTe, obtenues par la GGA, ainsi que les valeurs du module de compressibilité sont représentées dans le tableau III. I.1. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales [8-10].

Tableau III. 1.1 : Paramètre de maille « a » et le module de compressibilité B du CdTe

CdTe	Paramètre de maille a(Å)		Module de compressibilité B(Gpa)	
	Ce travail	Autres travaux	Ce travail	Autres travaux
	6.6	6.48 ^a , 6.604 ^b	23.21	37.02 ^b , 47 ^c

^a [8], ^b [9], ^c [10]

L'approximation GGA surestime le paramètre de réseau d'environ 2.29% par rapport à la valeur expérimentale, en observant le module de compressibilité, on remarque que la valeur de ce dernier est sous-estimée d'environ 50% par la GGA. Les valeurs du paramètre de maille et du module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs qui sont trouvées dans d'autres travaux théoriques [9].

III. 1.1.c. Propriétés électroniques

Avant d'analyser l'effet du dopage par Mn et H sur les propriétés électroniques du CdTe, on doit commencer par la présentation de la structure électronique du CdTe pur. Les densités d'états (DOS) totales du CdTe et les densités partielles des états 5s de Cd et les états 5p de Te de spin majoritaire et de spin minoritaire projetés entre -5 eV et 6 eV en utilisant la GGA sont représentées par la Figure III. 1.3. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_F=0$).

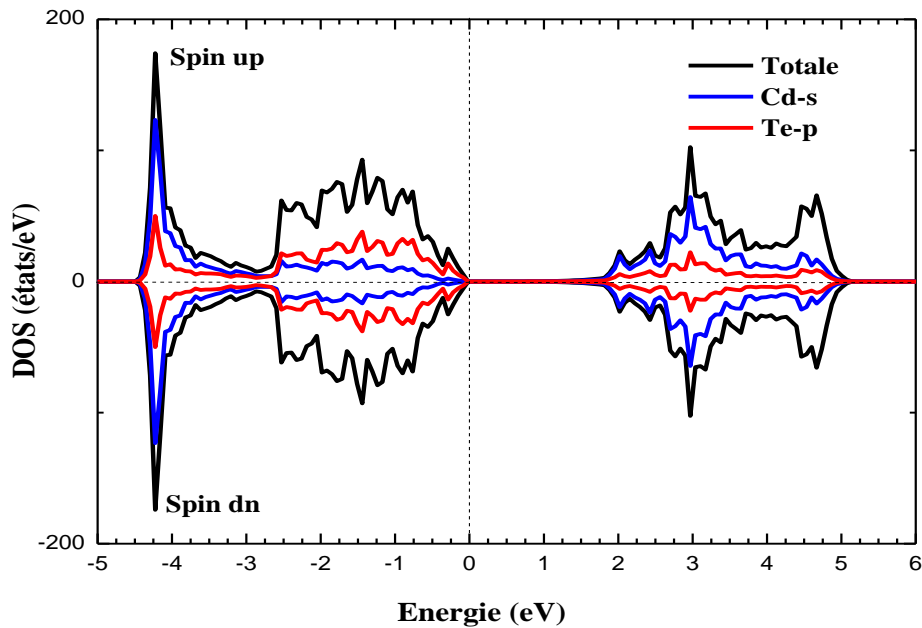


Figure III. 1.3 : Densités d'états totales et partielles du CdTe obtenues par la GGA.

L'énergie de gap calculée du CdTe est égale à 0.77eV. Elle est plus petite que la valeur trouvée expérimentalement (1.51 eV) [11], 1.6 eV [12-14] et 1.4 eV [15], mais elle est en bon accord avec les résultats cités dans la littérature (0.69 eV) [16]. Les DOS partielles montrent que le maximum de la bande de valence est dominé par les états 5*p* de Te, et le minimum de la bande de conduction est dominé principalement par les états *s* de Cd.

III. 1.2. Etude de l'implantation de l'hydrogène dans le CdTe

Avant d'étudier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés du DMS (Cd, Mn)Te, il est indispensable de déterminer de site préférentiel de l'hydrogène dans la structure CdTe.

III. 1.2.a. Détails de calcul

L'approche de la super-cellule a été utilisée pour calculer les énergies de formation de l'hydrogène pour les différents sites possibles. Le paramètre de réseau optimisé de la cellule élémentaire du CdTe pur dans la structure zinc blende ; $a=6.6 \text{ \AA}$ a été utilisé pour la construction d'une super-cellule de (2x2x2) contenant 64 atomes (Figure III. 1.4). Comme pour le CdTe pur, l'énergie totale a été calculée par la méthode PAW sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 350 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de 2x2x2 points *k* gamma centrée suivant la méthode de Monkhorst et Pack. L'énergie est calculée avec une précision de 10^{-5} eV. La convergence a été obtenue avec une relaxation des ions et du volume sans modification de la cellule en utilisant l'algorithme du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces agissant sur les ions convergent à moins de 0.08 eV/Å.

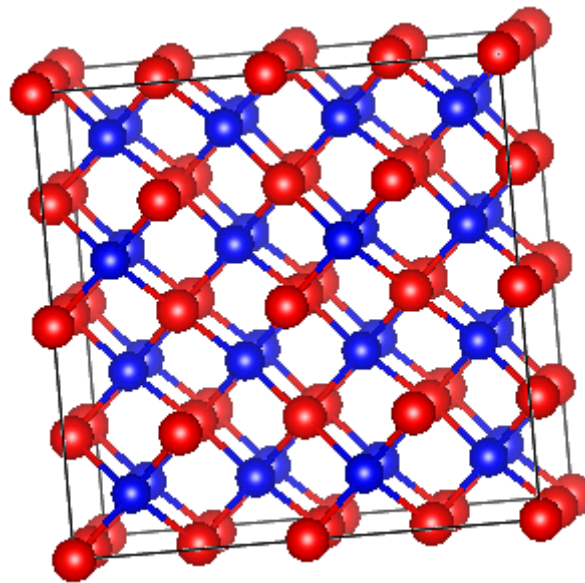


Figure III. 1.4 : Super-cellule (2x2x2) du CdTe contenant 64 atomes (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues)

Dans la structure CdTe, plusieurs positions substitutionnelles et interstitielles peuvent être attribuées à l'impureté de l'hydrogène. La figure III.1.5 illustre les différentes positions de l'hydrogène dans la structure CdTe. Il existe alors quatre positions possibles :

- T : en insertion dans le site Tétraédrique,
- BC : en insertion dans le centre de la liaison (Bond Center),
- C : en substitution du Cation (Cd),
- A : en substitution de l'Anion (Te).

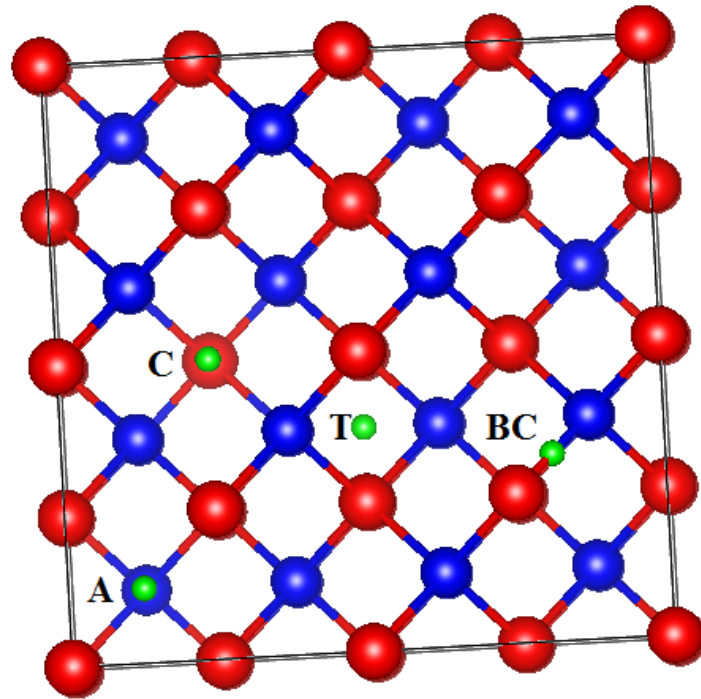


Figure III. 1.5 : Sites de l'hydrogène dans la super-cellule CdTe (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues, H : sphères vertes)

III. 1.2.b. Détermination du site préférentiel de l'hydrogène dans le CdTe

Afin de déterminer le site préférentiel de l'hydrogène, les énergies de formation de H dans le CdTe pour les quatre cas possibles ont été calculées.

Dans le cas de l'insertion de l'hydrogène, l'énergie de formation est donnée par [17] :

$$E_f = E_{CdTe+H} - E_{CdTe} - \mu_H \quad (\text{III. 1.3})$$

Tel que : E_{CdTe+H} est l'énergie totale de la super-cellule avec un atome d'hydrogène en insertion dans le site T ou dans le site BC.

Pour l'hydrogène en substitution, l'énergie de formation est donnée par :

$$E_f = E_{CdTe+H} - E_{CdTe} - \mu_H + \mu_{Cd} \quad (\text{III. 4})$$

$$E_f = E_{CdTe+H} - E_{CdTe} - \mu_H + \mu_{Te} \quad (\text{III. 5})$$

E_{CdTe+H} : est l'énergie totale de la super-cellule avec un atome d'hydrogène en substitution du Cd ou Te, E_{CdTe} est l'énergie totale de la super-cellule sans hydrogène, μ_H , μ_{Cd} et μ_{Te} sont les potentiels chimiques des atomes H, Cd et Te, respectivement. Le potentiel chimique de l'hydrogène ($\mu_H = -1.69 \text{ eV}$) est la moitié de l'énergie calculée de la molécule H_2 . Les potentiels chimiques des atomes Cd et Te ont été calculés dans les phases stables des composés, à savoir la phase hexagonale pour les deux éléments. Les valeurs des énergies totales ainsi que les énergies de formation obtenues sont données dans le Tableau III. 1.2.

Tableau III. 1.2 : Les énergies totales ainsi que les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le CdTe.

	H dans le site BC	H dans le site T	H dans le site C	H dans le site A	CdTe
$E_T \text{ (eV)}$	-157.1	-155.1	-154.8	-152.1	-155.3
$E_f \text{ (eV)}$	1.6	3.65	3.22	4.69	--

Toutes les énergies de formation sont positives et la valeur la plus basse correspond au cas où l'hydrogène est en insertion dans le centre de la liaison (BC).

Les valeurs positives des énergies de formation montrent que l'hydrogène n'est pas stable dans le CdTe. L'hydrogène ne forme aucune liaison avec les éléments du système Cd ou Te. L'hydrogène, donc, reste piégé au centre sans aucune interaction. Les mêmes résultats ont été trouvés en 2009 par ZS. RAK et *al.* [18].

III. 1.3. Etude du semi-conducteur magnétique dilué CdTe dopé au Manganèse ($Cd_{1-x}Mn_xTe$)

Afin de voir l'influence du dopage de Mn sur les propriétés électroniques et magnétiques du CdTe, en considérant le Mn en position substitutionnelle du Cd, une concentration de 12.5% de Mn a été utilisée. Pour une faible concentration ($x \leq 10\%$) de Mn dans les cristaux $Cd_{1-x}Mn_xTe$, D. R. Yakovlev et *al.* [19] ont montré que le système est paramagnétique. Dans ce travail, on s'intéresse à l'état ferromagnétique ce qui justifie le choix de la concentration 12.5%.

III. 1.3.a. Détails de calcul

En gardant les mêmes paramètres de calculs utilisés dans les parties précédentes, nous avons utilisé une super-cellule de $1 \times 1 \times 2$ contenant 16 atomes avec une composition chimique Cd_7MnTe_8 avec sept atomes de cadmium, un atome de manganèse et huit atomes de tellure (Figure III. 1.6). Une grille de points k $6 \times 6 \times 6$ a été adoptée.

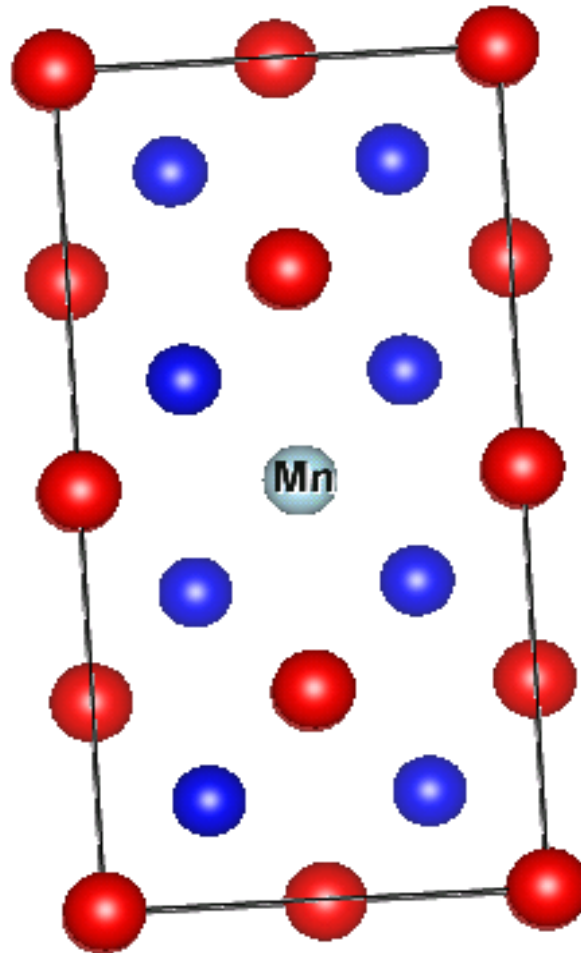


Figure III. 1.6 : Super-cellule de $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (Cd : sphères rouges, Te : sphères bleues, Mn : sphère grise)

III. 1.3.b. Propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$

Afin d'explorer les changements microscopiques de la structure électronique du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$, les densités d'états électroniques totales et partielles ont été calculées. (Figure III. 1.7).

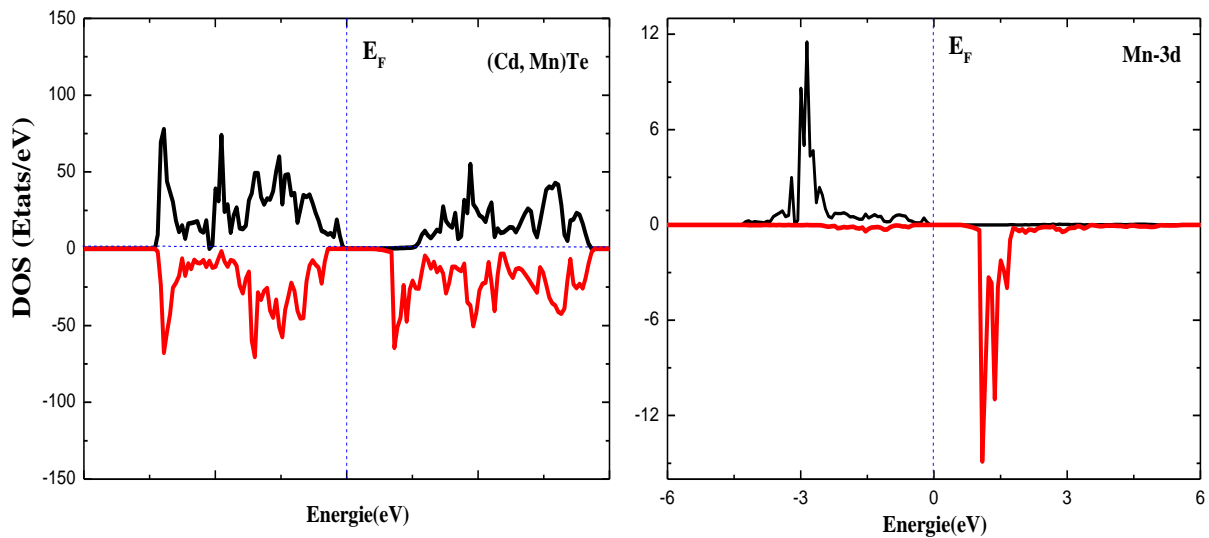


Figure III. 1.7 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ obtenues par la GGA.

Il est bien établi que l'impureté de Mn produit des états peu profonds mi remplis dans la bande interdite du CdTe. On remarque que la bande de valence est dominé par les états p de Te et les états d du Mn, les spins up et les spins down ne sont pas symétriques donc la différence entre les états up et down n'est pas nulle. Dans le cas des spins up, les états d du Mn sont occupés et mixés avec les états p du Te, pour les spins down les états d du Mn ne sont pas occupés. Le bas de la bande de conduction est dominé principalement par les états d de Mn et les états p du Te, dans le cas des spins up les états d du Mn ne sont pas occupés alors que pour les spins down les états d sont occupés et mixés par les états p du Te. Les résultats de calcul de la densité d'état, pour le CdMnTe, sont en bon accord avec ceux trouvés dans d'autres travaux théoriques [9, 20-21].

Le moment magnétique total obtenu pour la super cellule de $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dans l'approximation GGA est de $4.999\mu_B$. Le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Manganèse avec une valeur de $4.189\mu_B$ alors que les atomes proches voisins de tellure possèdent des moments magnétiques négligeables de $0.168\mu_B$. Le moment magnétique est plus petit que la valeur de $5\mu_B$ prévue pour l'ion de Mn^{+2} dans l'état de spin haut à cause des hybridations $sp-d$ entre les électrons $3d$ de l'impureté de Mn et les états s et p du CdTe. Les valeurs des moments magnétiques obtenues sont en très bon accord avec les autres travaux théoriques sur le CdMnTe [9, 20-21].

III. 1.4. Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$

Pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dopé H, il faut identifier le site préférentiel de l'hydrogène dans le système $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$.

III. 1.4.a. Site préférentiel de l'hydrogène dans le semi-conducteur magnétique dilué $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$

Comme dans le cas du CdTe, l'hydrogène peut se situer dans quatre différents sites, T (en insertion dans le site Tétraédrique), BC (en insertion dans le centre de la liaison, Bond Center), C (en substitution du Cation (Cd)) et A (en substitution de l'Anion (Te)). Les énergies de formation ont été calculées pour chaque site. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau III. 1.3.

Tableau III. 1.3 : Les énergies totales ainsi que les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$.

	H dans le site BC	H dans le site T	H dans le site C	H dans le site A	CdMnTe
E_T (eV)	-48.01	-47.44	-45.61	-43.39	-46.14
E_f (eV)	-1.68	0.39	1.43	2.44	--

L'énergie de formation la plus basse est égale à -1.68 eV elle correspond à la configuration qui contient H en insertion dans le centre de la liaison. Les énergies de formation correspondantes aux d'autres sites sont toutes positives.

Les résultats de calcul des énergies totales ainsi que les énergies de formation indiquent que l'hydrogène favorise le site BC qui est énergétiquement le plus stable. Cependant, il existe deux configurations possibles contenant H en insertion dans le centre de la liaison (BC), dans la première l'atome H est situé dans le centre de la liaison Cd-Te (configuration I), dans la configuration II, l'atome H est situé dans le centre de la liaison Mn-Te (Figure III. 1.8).

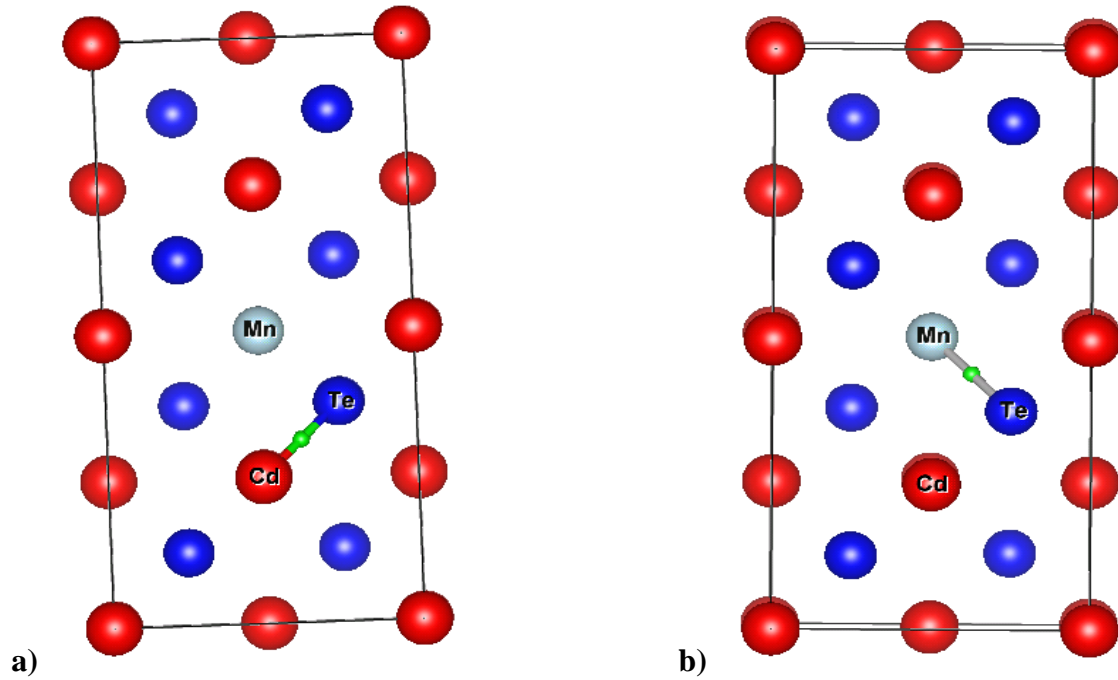


Figure III. 1.8 : Les deux différentes positions de H dans la super-cellule $\text{Cd}_{0.875}\text{MnTe}_{0.125}$: (a) configuration I and (b) configuration II.

Afin d'identifier la configuration la plus stable parmi les deux configurations possibles, les énergies totales et les énergies de formation ont été calculées.

L'énergie de formation pour l'insertion de H et la substitution du Mn dans le CdTe est donnée par l'équation (III.6) :

$$E_f = E_{\text{CdTe}+\text{Mn}+\text{H}} - E_{\text{CdTe}} - \mu_{\text{Mn}} + \mu_{\text{Cd}} - \mu_{\text{H}} \quad (\text{III. 6})$$

$E_{\text{CdTe}+\text{Mn}+\text{H}}$ est l'énergie totale de la super-cellule CdMnTe avec un atome d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont classés dans le Tableau III. 1.4.

Tableau III. 1.4 : Les énergies totales E_T (eV), les énergies de formation E_f (eV) et les énergies de Fermi E_F (eV).

	CdTe	(Cd, Mn)Te	H at Cd-Te BC site	H at Mn-Te BC site
E_T (eV)	-38.85	- 46.14	-48.01	-48.29
E_f (eV)	--	--	-1.68	-1.96
E_F (eV)	1.88	2.24	2.87	2.28

Les énergies de formation pour la configuration I et la configuration II sont -1.68 eV et -1.96 eV, respectivement. Ces résultats indiquent que la configuration la plus stable, correspondant à l'énergie totale et l'énergie de formation la plus basse, est la configuration qui contient H en insertion dans le centre de liaison Mn-Te (configuration II).

Pour la configuration I, dans le $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ la longueur de la liaison Cd-Te est 2.86 Å après la relaxation du système avec l'hydrogène elle augmente et devient égale à 3.79 Å. Avant l'introduction de l'hydrogène les longueurs des liaisons Cd-H et H-Te étaient de 1.43 Å. Après insertion, les deux liaisons changent de longueurs, et deviennent égales à 1.88 Å et 1.95 Å, respectivement. Ce résultat montre que l'atome d'hydrogène a une tendance à former une liaison avec l'atome de cadmium.

Pour la configuration II, la longueur de la liaison Mn-Te, dans le système en absence d'hydrogène est de 2.73 Å. Après l'implantation d'un atome d'hydrogène, la valeur de la longueur de liaison sera de 3.74 Å avec des longueurs de liaison de 1.65 Å et 2.09 Å pour Mn-H et Te-H, respectivement. Donc, l'atome d'hydrogène relaxe pour s'éloigner de l'atome de tellure en préférant former une liaison avec l'atome de manganèse. Il s'agit, probablement d'un phénomène de répulsion, l'atome d'hydrogène subit plus de contraintes du côté de Te. Ce phénomène est en accord avec les résultats trouvés dans la section précédente (Tableau III. 1.3), où nous avons trouvé que la configuration contenant un atome d'hydrogène proche de l'atome du manganèse est la configuration la plus stable énergétiquement. L'atome d'hydrogène forme un complexe avec l'atome de Mn.

III. 1.4.b. Propriétés magnétiques et électroniques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dopé H

Afin de voir l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$, des calculs avec spins polarisés ont été effectués en utilisant l'approximation GGA. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III. 1.5.

Tableau III. 1.5 : Moments magnétiques totaux et locaux.

Site	Moments magnétiques (μ_B)					
	Cd	Te	Mn	H	Interstitiel	Total
CdTe	0.0	0.0	--	--	0.0	0.0
Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te	0.108	0.168	4.189	--	0.534	4.999
<u>H-Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te</u> (configuration I)	-0.011	-0.116	3.908	-0.015	0.25	4.01
<u>H-Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te</u> (configuration II)	0.062	-0.048	3.708	-0.025	0.3	4.0

Le moment magnétique total obtenu pour la super-cellule de Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te avec un atome de H est de 4.01 μ_B pour la configuration I et de 4.0 μ_B pour la configuration II.

Dans le cas de la configuration II, le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Mn avec une valeur 3.908 μ_B alors que les atomes proches voisins de tellure possèdent des moments magnétiques négligeables de -0.048 μ_B . L'atome de l'hydrogène a produit un moment magnétique local de -0.025 μ_B , l'atome du Cd qui est proche du H a généré un moment de 0.062 μ_B . Le signe négatif des moments magnétiques des atomes de Te et H indiquent qu'ils sont antiparallèles à Te et H, respectivement, ce qui conduit à la réduction du moment magnétique du système.

Dans le but de comprendre et expliquer la réduction du moment magnétique dans Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te après l'incorporation de l'hydrogène, nous avons calculé les densités d'états totales et partielles du Cd_{0.875}Mn_{0.125}Te dopé au H (Figure III. 1.9).

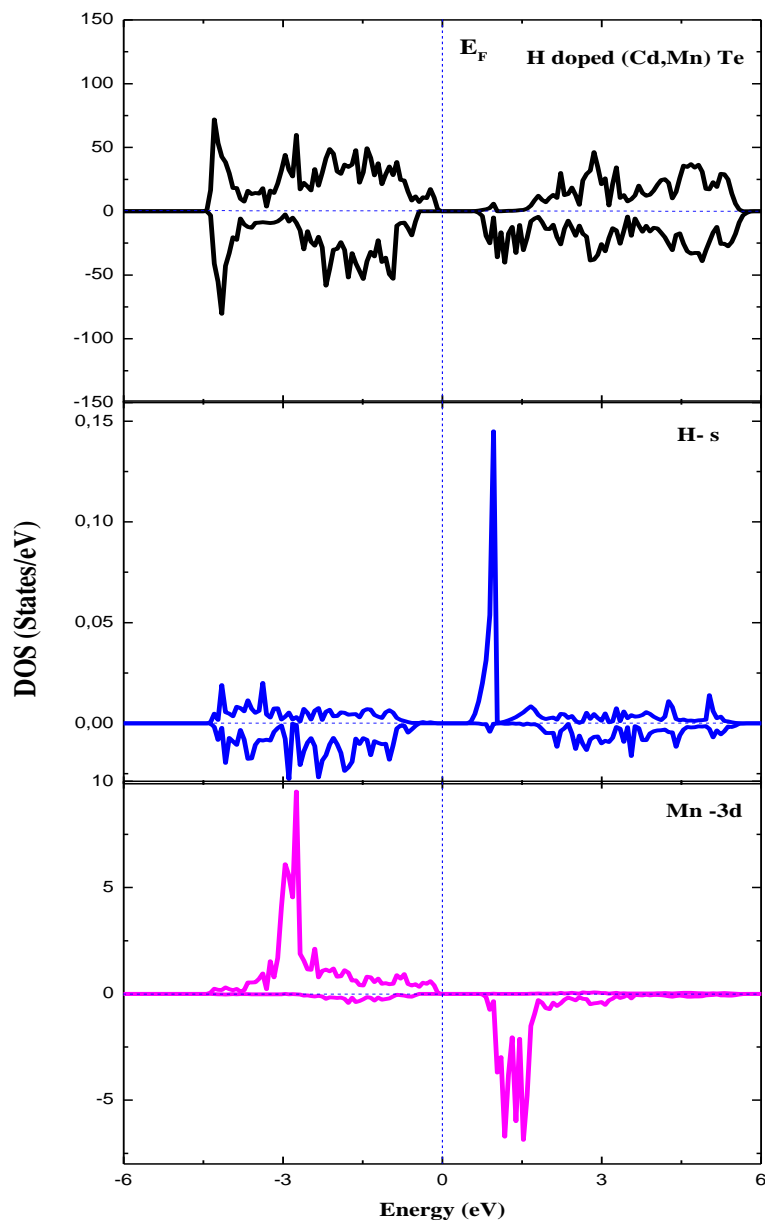


Figure III. I.9 : Densités d'états totales et partielles du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dopé H, obtenues par la GGA.

La figure III.1.9 montre l'apparition de nouveaux états électroniques au niveau de la bande interdite. Ces nouveaux états sont dominés principalement par l'état *s* de l'hydrogène. Il faut noter que la modification de la structure électronique est due à la différence importante de l'électronégativité entre l'atome d'hydrogène et les autres atomes du système. Sachant que l'hydrogène se comporte comme étant un donneur (H^+) dans les matériaux de type p, chaque atome inséré apporte un électron unique qui sera transféré à la bande de conduction du matériau.

Par conséquent, le niveau de Fermi, dans le cas de l'hydrogénation du système, se déplace vers la bande de conduction par rapport à celui dans le cas du CdTe pur (Tableau III. 1.4).

La diminution du moment magnétique du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dopé H est due principalement à la formation d'une liaison Mn-H. Pour démontrer le transfert de charge entre l'atome du Mn et H, nous avons tracé la densité de charge électronique ainsi que la différence de la densité de charge électronique du système (Figure III. I.10).

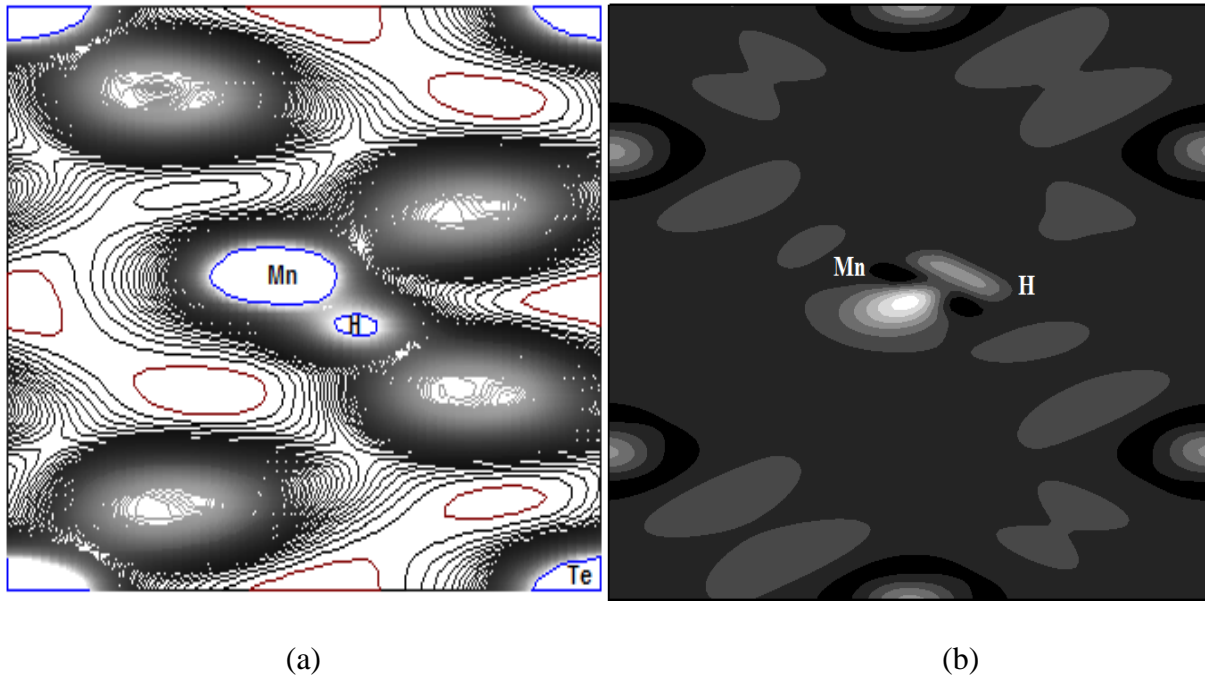


Figure III. 1.10 : (a) La densité de charge électronique du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ dope H et (b) la différence de la densité de charge électronique prise à partir du plan (100) pour les sites Mn et H.

La différence de la densité de charge électronique $\Delta\rho$ est donnée par :

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{TeH}} - \rho_{\text{Mn}} - \rho_{\text{H}} \quad (\text{III.7})$$

Tel que $\rho_{\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{TeH}}$ est la densité de charge électronique du système, ρ_{Mn} et ρ_{H} sont calculées pour les deux atomes isolés Mn et H dans la même super-cellule.

A partir de la figure III.1. 10 (a), on remarque qu'il y a une accumulation de charge entre les deux atomes Mn et Te. Cette accumulation caractérise une liaison covalente polaire. Par ailleurs, puisque la charge est concentrée au niveau des atomes, la liaison entre H et Mn a un caractère ionique.

A partir de la figure III.1. 10. (b) qui illustre la différence de la densité de charge, on note qu'il y a une petite accumulation de charge entre les atomes Mn et H, ce qui montre qu'il y a un transfert de charge entre les atomes Mn et H.

III. 1.5. Conclusion

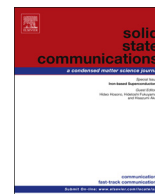
Dans cette partie, l'effet de l'incorporation de l'atome d'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ a été étudié. Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats obtenus ont montré que l'hydrogène forme une liaison avec l'atome du Mn, donc un complexe Mn-H dans le système $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. La formation de ce complexe cause une réduction du moment magnétique local du Mn et celle du moment magnétique total du système $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Hydrogen effect on electronic and magnetic properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: Ab initio study

A. Larabi*, G. Merad, I. Abdelaoui, A. Sari

Division Etude et Prédiction des Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables, LEPM-URMER, Université de Tlemcen, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2016

Received in revised form

7 April 2016

Accepted 11 April 2016

by F. Peeters

Available online 16 April 2016

Keywords:

Magnetic semiconductor

Hydrogen

CdMnTe

First-principal calculation

ABSTRACT

Hydrogen effect on electronic and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor (DMS) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ for x composition of 0.125 has been investigated using the projected augmented wave (PAW) based on density functional theory (DFT) formalism within the generalized gradient approximation (GGA). The results show that the Mn dopant is spin-polarized with magnetic moment of $4.189 \mu_B$ per Mn atom at $x \approx 0.125$. The calculated formation energies indicate that the hydrogen is not stable in CdTe and the lowest energy position for H is at the Cd–Mn bond center in $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. We find also that the existence of interstitial hydrogen decreases the magnetic moment of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ diluted magnetic semiconductor. From the calculated density of state, we observed that the presence of hydrogen does not cause a change in electronic properties of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cadmium telluride has emerged as one of the important semiconductor materials in recent years, due to its large important applications in optoelectronic devices such as X-ray as well as gamma detectors and thin-film photovoltaic technologies [1]. Experimental facts exhibit that defects, like vacancies, without or with the presence of nonmagnetic atoms, play a main role in triggering magnetic order in these systems [2]. Moreover, hydrogen is present in all semiconductors, and it is highly reactive, forming complex with most impurities and defects in the lattice [3]. The known trapping centers include: lattice defects, vacancies, substitutional acceptors and donors, oxygen, transition-metal impurities, hydrogen itself, and many others. The ability of hydrogen to remove or stimulate the electrical and optical activity of impurities makes it sometimes an advantageous, sometimes a disagreeable agent, in either case. However, a theoretical understanding of the underlying interactions is very important. The variety and complexity of the hydrogen states, within the lattice as well as in traps, has made their characterization virtually impossible by experimental methods alone [4]; the complementary role of theory is proved to be essential [4].

Hydrogen related magnetic order was recently found in graphite surfaces by X-ray magnetic circular dichroism [2], demonstrating that this element can play a role in the magnetism of nominally non-magnetic materials. It was exhibited that hydrogen insertion turns out to be a simpler and effective method to generate a magnetic order in ZnO [5], which provides attractive possibilities for future applications due to the strong decrease of the electrical resistance. However, similarly to other semiconductors the properties and, therefore, the performance of CdTe-based devices depend largely on the type and concentration of mobile impurities such as transition metal (TM) and hydrogen, which may be involuntarily introduced during processing. Because of the acknowledgment of its increasing importance, the role attributed to hydrogen in CdTe related materials has attracted a considerable attention in the last decades [6]. The fundamental processes of hydrogen incorporation and its interaction in an isolated form with a perfect semiconductor crystal of CdTe are poorly known [2].

In this paper, the effect of hydrogen on the structural, electronic and magnetic properties of (Cd, Mn)Te was studied by performing density functional theory (DFT) calculations [7]. We discuss the structural properties associated with hydrogen (H) impurities located at several different sites in the lattice and from total energy calculations we try to identify the most stable position occupied by H in CdTe and (Cd, Mn)Te lattices. Similar experimental and theoretical study has been performed to investigate the behavior of H impurity in Mn doped GaN and Cr doped ZnO dilute magnetic semiconductor [8,9]. However, in this work we

* Corresponding author.

E-mail address: amina.larabi8@gmail.com (A. Larabi).

performed a careful analysis of the Mn–H interactions, and their influence on the properties of (Cd, Mn)Te.

2. Method of calculation

The calculations were performed in the framework of projected augmented wave (PAW) method [10] implemented in the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [11,12] computational code. The Perdew–Wang parameterization [13] of the generalized gradient approximation (GGA) [14] was adopted for the exchange–correlation potential. The Brillouin zone was sampled by $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst–Pack k-point mesh. The convergence for self-consistent-field iteration was set at 10^{-7} eV. An energy cut-off of 350 eV was used in all calculations. The relaxation was performed with the standard conjugated gradient algorithm. The optimized lattice constant is $a=6.6$ Å, which is overestimated compared with experimental values of 6.48 Å [15]. The results with GGA agree well with the previous theoretical values reported in the literature [16,17]. Forces on atoms were calculated and atoms were allowed to relax using conjugate gradient algorithm until all the forces on the atoms converges to less than 0.08 eV/Å.

In these calculations, the Mn atom is positioned at the cation site, since the 3d impurities are generally substitution in II–V semiconductors. The H defect formation energy calculations were performed on $2 \times 1 \times 2$ supercell, containing 64 atoms, using the calculated lattice constant with the defect located at the different positions in the cell.

For calculations of the electronic and magnetic properties of H doped (Cd, Mn)Te, we suppose that Mn atom leads to the formation of $1 \times 1 \times 2$ super cell with chemical composition $\text{Cd}_7\text{Mn}_1\text{Te}_8$, with one atoms of hydrogen located at the interstitial site.

3. Results and discussion

3.1. Location of the hydrogen in the CdTe and (Cd, Mn)Te systems

In CdTe lattice, different substitutional and interstitial positions can be attributed to Hydrogen impurity. Fig. 1 illustrates all these positions where Cd atoms are represented by red spheres, Te atoms are in blue spheres and hydrogen atoms in green spheres.

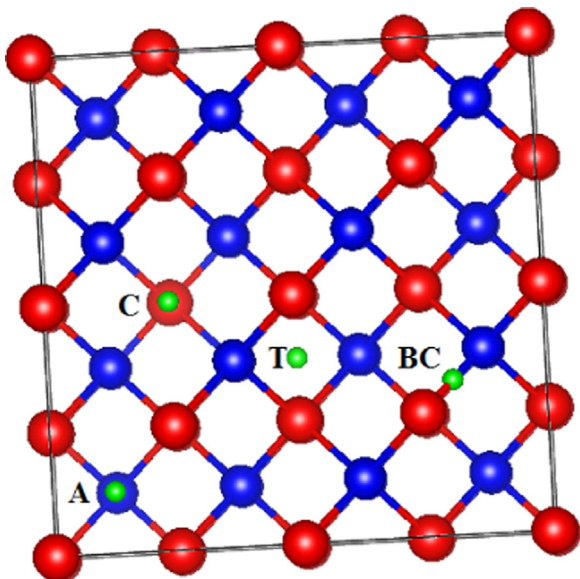


Fig. 1. (Color online) Location of H impurity in CdTe. Cd atoms in red color, Te atoms in blue and H atoms are in green.

From Fig. 1 we notice that there are four possible sites for the hydrogen impurity, T (tetrahedral site), BC (bond center site), C (cation substitutional site) and A (anion substitutional site). In order to identify the preferred site of H in CdTe, we have calculated the formation energies, and total energies for several different positions sites of H impurity. The obtained results are listed in Table 1.

The formation energy for the hydrogen insertion in CdTe is given by [18] as

$$E_f = E_{\text{CdTe}+\text{H}} - E_{\text{CdTe}} - \mu_{\text{H}} \quad (1)$$

where $E_{\text{CdTe}+\text{H}}$ is the total energy of supercell with a hydrogen atom, since the supercell is composed of 64Cd atoms and a single hydrogen atom.

In case of substitution, the formation energy associated is

$$E_f = E_{\text{CdTe}+\text{H}} - E_{\text{CdTe}} - \mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Cd}} \quad (2)$$

$$E_f = E_{\text{CdTe}+\text{H}} - E_{\text{CdTe}} - \mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Te}} \quad (3)$$

$E_{\text{CdTe}+\text{H}}$ is the total energy of supercell with a hydrogen atom, E_{CdTe} is the total energy of supercell without defect, μ_{H} , μ_{Cd} and μ_{Te} denote chemical potential of H, Cd and Te atoms respectively. The chemical atomic potentials which are negative for stable compounds are obtained in the ground-states bulk phases' i.e. hexagonal Cd and hexagonal Te. The hydrogen chemical potential μ_{H} ($= -1.69$ eV) is taken as half of the calculated energy of H_2 molecule.

One can see from Table 1 that all formation energies are positive and the lowest is that of the BC site with 1.6 eV. These positive values indicate that hydrogen is not stable in CdTe. The same results have been demonstrated by Rak et al. [19].

As regards H doped (Cd, Mn)Te, we consider firstly that one Mn atom substitutes one Cd atom in the $1 \times 1 \times 2$ supercell Cd_8Te_8 . Formation energies calculations of different sites were performed to identify the preferred site of H in (Cd, Mn)Te system. The obtained results are listed in Table 2. It is found that the BC site is energetically favored. However, two configurations which correspond BC sites in the (Cd, Mn) Te system are possible. In the first one (configuration I) the hydrogen is located at the Cd–Te bond center while in the second one (configuration II) the hydrogen atom is at the Mn–Te bond center (Fig. 2).

Total energies and formation energies will lead us to the most stable configuration, thus the preferred site. Calculated total and formation energies of H, Mn co-doped CdTe are listed in Table 3.

For the H insertion and Mn substitution in CdTe, the formation energy is calculated according to formula (4):

$$E_f = E_{\text{CdTe}+\text{Mn}+\text{H}} - E_{\text{CdTe}} - \mu_{\text{Mn}} + \mu_{\text{Cd}} - \mu_{\text{H}} \quad (4)$$

where $E_{\text{CdTe}+\text{H}+\text{Mn}}$, is the total energy of supercell with H and Mn.

Table 1

Total energies (E_T) and formation energies (E_f) of pure CdTe and CdTe with H impurity.

	H at BC site	H at T site	H at C site	H at A site	CdTe
E_T (eV)	–157.1	–155.1	–154.8	–152.1	–155.3
E_f (eV)	1.6	3.65	3.22	4.69	–

Table 2

Total energies (E_T) and formation energies (E_f) of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ with H impurity.

	H at BC site	H at T site	H at C site	H at A site	CdMnTe
E_T (eV)	–48.01	–47.44	–45.61	–43.39	–46.14
E_f (eV)	–1.68	0.39	1.43	2.44	–

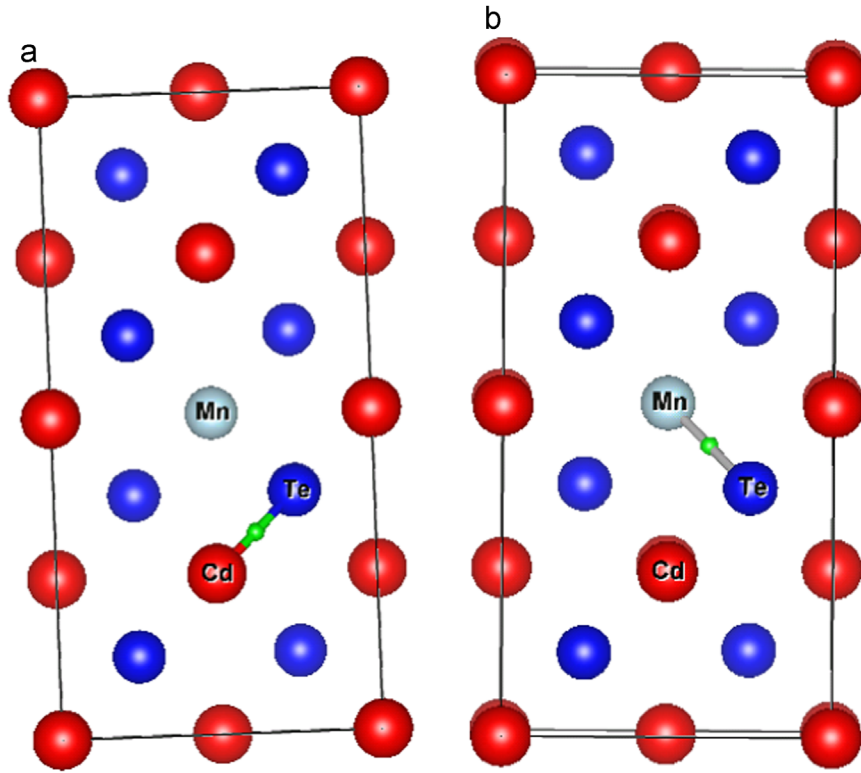


Fig. 2. Different positions of BC sites of H atom in Cd_7MnTe_8 supercell: (a) configuration I and (b) configuration II.

Table 3

Total energies E_T (eV), formation energies E_f (eV) and Fermi energies (E_f) of pure CdTe, (Cd, Mn)Te and H doped (Cd, Mn)Te in two different configurations.

	CdTe	(Cd, Mn)Te	H at Cd–Te BC site	H at Mn–Te BC site
E_T (eV)	–38.85	–46.14	–48.01	–48.29
E_f (eV)	–	–	–1.68	–1.96
E_F (eV)	1.88	2.24	2.87	2.28

The formation energies of the two configurations of H, Mn-codoped CdTe system are -1.96 eV and -1.68 eV. Both values are smaller than formation energies of mono doping by H. Therefore, co-doping by H and Mn reduces the formation energy. Moreover, configuration II is the most favorable since the corresponding total energy and formation are lowest. The energy difference is about 0.28 eV.

For configuration I: in $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$, the length of Cd–Te bond was 2.86 Å and after relaxed system with hydrogen atom it becomes 3.79 Å. Bond lengths of both Cd–H and Te–H are equal and initially were 1.43 Å and they become 1.88 Å and 1.95 Å respectively in relaxed H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. This result suggests that H atom prefers to bond with the Cd atom.

For configuration II, the length of Mn–Te bond was 2.73 Å in the $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system. After introducing a single H atom in the Mn–Te bond center the length of Mn–H and Te–H bonds become 1.365 Å. After relaxing the hydrogenated $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system, the bond length of Mn–Te is 3.74 Å which is 1.01 Å longer than that of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system. Furthermore, the Mn–H and Te–H bond lengths are different and become equal to 1.65 Å and 2.09 Å respectively.

Therefore, the H atom relaxes to move away from the Te atom and prefers to bond with the Mn atom. This inference is in good agreement with our results mentioned in Table 3, where we found that the configuration with H atom near the Mn atom is

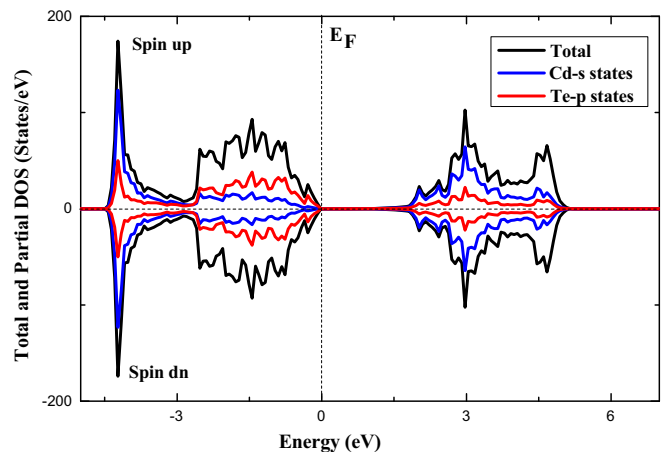


Fig. 3. Calculated density of states (DOS) of pure CdTe. The dashed line is the Fermi level E_F .

energetically the most stable. Finally, this suggests that the H atoms tend to form a complex with a Mn atom.

3.2. Electronic properties

Before investigation of how is modified the band gap of CdTe with Mn and/ or H doped-CdTe, knowledge of the characteristics of the band edges of pure CdTe is very important. The calculated total density of states (DOS) and projected density of states (PDOS) of pure CdTe are shown in Fig. 3. The energy at the Fermi level is set to zero. The calculated band gap of undoped CdTe is about 0.77 eV, which is smaller than the experimental value (1.51 eV) [20], 1.6 eV [21–23], 1.4 eV [24], but it agrees well with the previous theoretical values reported in the literature [25]. From Fig. 3, the calculated projected DOS (PDOS) in the valence band is divided

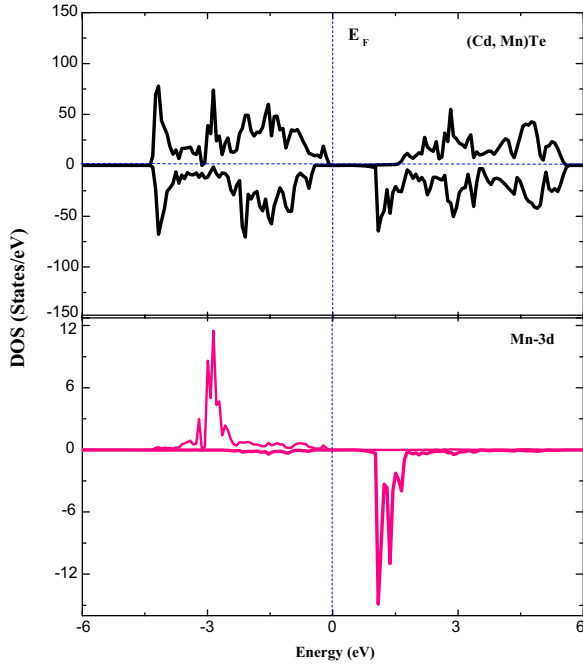


Fig. 4. Calculated density of states (DOS) of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. The dashed line is the Fermi level.

into two regions; the first band from -4.5 to -2.6 eV shows a remarkably strong domination coming from s states of Cd ($s\text{-Cd}$), with a small contribution of p states of Te atom ($p\text{-Te}$). The second region from -2.6 to 0 eV comes mainly from $p\text{-Te}$ states with a little contribution of $s\text{-Cd}$. The bottom of conduction band arises mainly from $s\text{-Cd}$ states and a considerable part of contribution comes from $p\text{-Te}$.

The properties of Mn doped CdTe are investigated where one Mn atom substitutes one Cd atom in the $1 \times 1 \times 2$ supercell Cd_8Te_8 . The equilibrium lattice constant is used to calculate the density of states for zinc blend CdMnTe. It is expected that the Mn dopant will produce half-filled shallow states in the band gap of CdTe. The calculated total density of states and the partial DOS of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ are shown in Fig. 4. The energies are reported relative to the Fermi energy ($E_F=0$). The Mn dopant produces some impurity bands in the gap. We can see that the upper valence band complex has $d\text{-Mn}$ and $p\text{-Te}$ characteristics, which differ widely for spin up and spin down. For the spin-up case, the $d\text{-Mn}$ bands are occupied and mixed with $p\text{-Te}$, whereas for the spin-down the $d\text{-Mn}$ bands are unoccupied. The bottom of the conduction band is dominated by $d\text{-Mn}$ and $p\text{-Te}$ states. For the spin-down case, the $d\text{-Mn}$ bands are occupied and mixed with $p\text{-Te}$, while for the spin-up the $d\text{-Mn}$ bands are unoccupied. DOS calculation results for Mn doped CdTe are in good agreement with other previous results [17,26,27].

Otherwise, in order to understand the decrease of the magnetic moment in $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system after hydrogenation, we calculated the density of states (DOS) with H atom Fig. 5. We notice that the modification in the electronic structures is due to the significant electronegativity differences between H and the others atoms of system. Knowing that hydrogen acts as donor (H^+) in p -type material. Each hydrogen atom inserted brings a single electron which is donated to the material's conduction band. Consequently, the Fermi level is shifted towards the conduction band compared to that of pure and doped CdTe Table 3. The forbidden band produced by H dopant arises from the additional electrons injected into Mn-3d valence band, where Mn^{2+} is converts to Mn^{1+} ion. While the Mn-3d states in Fig. 5 have a large bandwidth

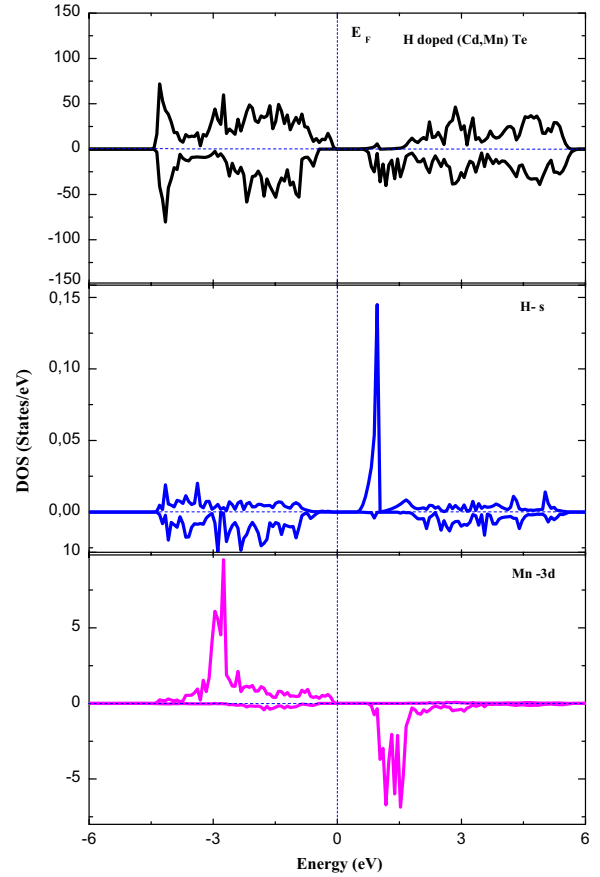


Fig. 5. Calculated density of states (DOS) of H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. The dashed line is the Fermi level.

compared to that of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system. Therefore, a measurable change in the magnetic moment of the material is noticed.

The decrease of the magnetic moment in H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ is closely related to the Mn-H bonding. In order to demonstrate the charge transfer between H and Mn atom, we plot the valence electron charge density and the valence electron charge density difference of the H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ in Fig. 6.

The valence electron charge density difference $\Delta\rho$ is given by

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{TeH}} - \rho_{\text{Mn}} - \rho_{\text{H}}$$

where $\rho_{\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{TeH}}$ is the valence charge density of the system, ρ_{Mn} and ρ_{H} are calculated for isolated Mn and H of the same supercell, respectively.

One can see from Fig. 6a that there is a charge accumulation between Te and Mn atom. This accumulation is characteristic of polar covalent bond. Between H and Mn atom, the bond is ionic since the charge is concentrated at atoms.

From Fig. 6b of charge density difference, we notice that there is a small charge accumulation between the Mn and H atoms, which is characteristic to a charge transfer between Mn and H.

3.3. Magnetic properties

The total magnetic moment for $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ and H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ in the two configurations, in the ZB phase, along total magnetic moments on the atomic and the interstitial sites are listed in Table 4. The magnetic moment for the interstitial part is the difference between the total magnetic moment and the sum of the individual magnetic moments of atoms. The total magnetic moment for $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ is $4.999 \mu_B$, which arises mainly from Mn atom $4.189 \mu_B$ and a little part comes from Cd and Te atoms

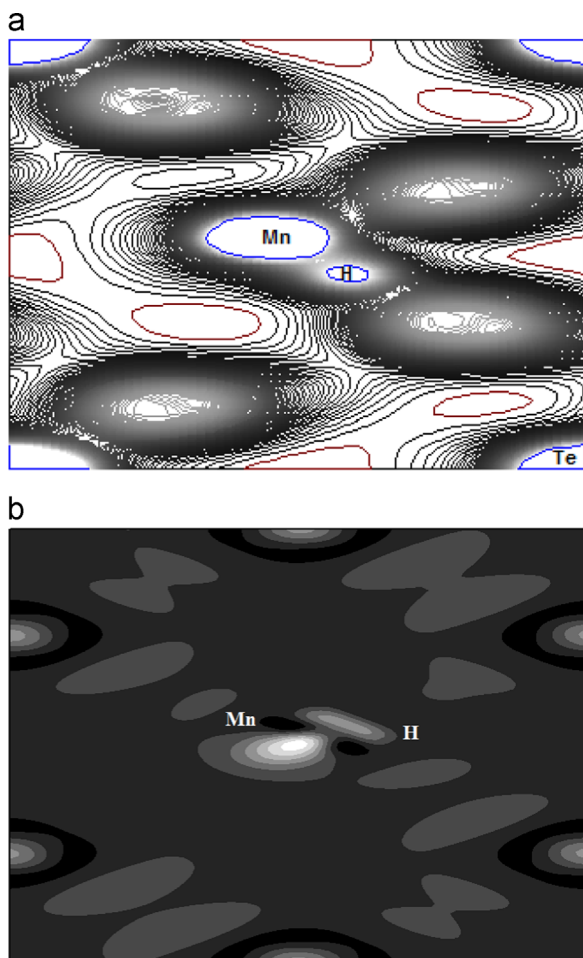


Fig. 6. (a) electronic charge density of H doped $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ and (b) electronic charge density difference taken along the (100) plane for Mn and H sites.

Table 4
Calculated magnetic moments (in Bohr magneton μ_B) of several sites (co-doping).

Site	Calculated magnetic moments (μ_B)					
	Cd	Te	Mn	H	Interstitial	Total
CdTe	0.0	0.0	–	–	0.0	0.0
$\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$	0.108	0.168	4.189	–	0.534	4.999
H- $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (configuration I)	–0.011	–0.116	3.908	–0.015	0.25	4.01
H- $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (configuration II)	0.062	–0.048	3.708	–0.025	0.3	4.0

that are otherwise non-magnetic. Furthermore, the magnetic moment on Mn atoms is mainly from $3d$ -Mn orbitals ($4.104 \mu_B$). This result is in good agreement with other previous results concerning CdMnTe [17,26,27].

In the case of Mn atom in hydrogenated $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (Configuration II) the moment is $4.0 \mu_B$ and is generated mainly by $3d$ -Mn orbital ($3.653 \mu_B$). The Mn-nearest-neighbor Te produces a magnetic moment of $-0.048 \mu_B$. The local magnetic moment of H is $-0.025 \mu_B$ and the H-nearest-neighbor Cd produces a magnetic moment of $0.062 \mu_B$. The total magnetic moment of H- $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ (Configuration I) is about $4.01 \mu_B$. The negative

sign of the magnetic moments of the H and Te atoms in hydrogenated $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ demonstrates that they are anti-parallel to H and Te, respectively and consequently reduce the net magnetic moment of the system.

4. Conclusion

We have studied the structural, electronic and magnetic properties of Hydrogen implanted in $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. The compound was modeled for $x=0.125$ by using density functional theory within the framework of the GGA approach. The calculations suggested that the hydrogen prefers the BC site whereas it is not stable in CdTe lattice. The calculated results indicate that the co-doping of CdTe by Mn and H will reduce the formation energy, resulting in substantially improved structural stability. It is found that the bonding between H atom and Mn atom makes the system energetically favorable. Hence, Mn–H complex could be formed in the Mn doped CdTe. When a single H atom is doped, the total magnetic of the system decreases, the local magnetic moment of Mn reduces in presence of H atom.

References

- [1] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 52 (2006) 247.
- [2] H. Ohldag, P. Esquinazi, E. Arenholz, D. Spemann, M. Rothermel, A. Setzer, T. Butz, *New J. Phys.* 12 (2010) 123012.
- [3] V.I. Kolkovskiy, V. Kolkovskiy, K. Bonde Nielsen, L. Dobaczewski, G. Karczewski, A. Nylundsted Larsen, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 165205.
- [4] C. Bihler, U. Gerstmann, M. Hoeb, T. Graf, M. Gjukic, W.G. Schimdt, M. Stutzmann, M.S. Brandt, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 205205.
- [5] M. Khalid, P. Esquinazi, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 134424.
- [6] N.H. Nickel (Ed.), *Hydrogen in Semiconductors II, Semiconductors and Semimetals*, vol. 61, Academic, New York, 1999.
- [7] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savarsov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505.
- [8] Bradley K. Roberts, Alexandre B. Pakhomov, Kannan M. Krishnan, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07D133.
- [9] M.S. Wu, B. Xu, G. Liu, X.L. Lei, C.Y. Ouyang, *Phys. B* 425 (2013) 38–41.
- [10] G. Kresse, J. Furthmuller, *Furth., Compt. Mater. Sci.* 6 (1996) 15.
- [11] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 558.
- [12] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11196.
- [13] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [15] National Bureau of Standards (U.S.), *Monograph 25, Section 3*, 1964, p. 21.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) 864.
- [17] Sonu Sharma, Nisha Devi, U.P. Verma, P. RajaRam, *Phys. B* 406 (2011) 4547–4553.
- [18] Jindou Huang, Shuhao Wen, Jianyong Liu, Guozhong He, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 302–307.
- [19] Z.S. Rak, S.D. Mahanti, Krishna C. Mandal, *J. Electron. Mater.* vol. 38 (2009), no. 8.
- [20] G. Brill, Y. Chen, P.M. Amirtharaj, W. Sarney, D. Chandlerhorowitz, N.K. Dhar, *J. Electron. Mater.* vol. 34 (2005), no. 5.
- [21] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9449.
- [22] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, *Landolt–Borstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer, Berlin, 1982.
- [23] H.C. Poon, *J. Phys. Condens. Matter* 7 (1995) 2783.
- [24] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 600.
- [25] C. Echeverria-Arrondo, J. Pérez-Conde, A. Ayuela, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 155319.
- [26] A.E. Merad, M.B. Kanoun, S. Goumri-Said, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 536.
- [27] U.P. Verma, Sonu Sharma, Nisha Devi, P.S. Bicht, P. RajaRam, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 394–399.

Partie 2 : Etude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du $Zn_{1-x}Cr_xO$

III. 2.1. Etude de l'oxyde de zinc :

III. 2.1.a. Détails de calcul

Le ZnO cristallise dans la structure hexagonale wurtzite (B4). La cellule unité contient 4 atomes Zn positionnés en $(0, 0, 0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ et 2 atomes O qui occupent les positions $(0, 0, u)$ et $(2/3, 1/3, 1/2+u)$, avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c (Figure III. 2.1).

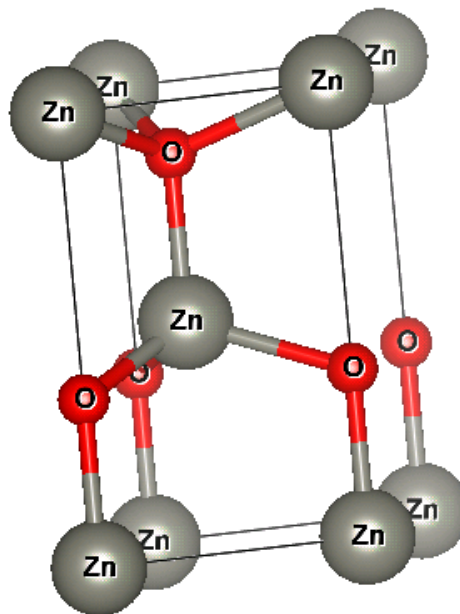


Figure III. 2.1 : Maille élémentaire du ZnO dans la phase wurtzite.

Comme pour le CdTe, les calculs ont été effectués par le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). La fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew Wang (PW91) basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation du gradient généralisé avec la correction Hubbard (GGA+U) ont été utilisées afin de prendre en compte les effets d'autocorrélation électronique.

Dans cette partie, les valeurs optimales sont, 400 eV pour l'énergie de Cut-off et une grille de points k de $11 \times 11 \times 11$. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-5} eV.

Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA est augmenté d'un terme de Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre les électrons d . Le paramètre U_{eff} ($U_{\text{eff}} = U - J$) a été fixé à 11 eV pour les états 3d de Zn, le paramètre d'échange J a été fixé à 1 eV.

Les pseudo-potentiels utilisés correspondent aux configurations de valence $3d^{10}4s^2$ pour le Zn et $2s^22p^4$ pour l'oxygène.

III. 2.1.b. Propriétés structurales

La détermination des paramètres d'équilibre a été effectuée en calculant l'énergie totale en fonction de V , $E = f(v)$. Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [7]. Pour cela, les paramètres de la maille élémentaire du ZnO, $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.22 \text{ \AA}$ et $u = 0.38 \text{ \AA}$ [22], ont été utilisés. Donc, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V .

Les valeurs calculées des paramètres de réseau (a et c), du paramètre interne u et du module de compressibilité obtenues par la GGA et la GGA+U sont données dans le Tableau III.2.1. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [22-24] et d'autres valeurs théoriques [25-29].

Tableau III.2.1 : Paramètres de maille a et c , paramètre interne u et module de compression B du ZnO.

	a (Å)	c(Å)	U	B(GPa)
GGA	3.28	5.3	0.375	161
GGA+U	3.28	5.3	0.375	161
Expérimentaux	3.25 ^a , 3.24 ^b , 3.24 ^c	5.22 ^a , 5.20 ^b , 5.20 ^c	0.38 ^a , 0.38 ^b	1.81 ^a , 1.83 ^b
Autres Calculs	3.29 ^d , 3.19 ^e , 3.28 ^f , 3.148 ^g , 3.29 ^g , 3.28 ^h	5.29 ^d , 5.16 ^e , 5.30 ^f , 5.16 ^g , 5.29 ^g , 5.30 ^h	0.38 ^d , 0.37 ^e , 0.37 ^f , 0.37 ^h	133.7 ^d , 159.5 ^e , 131.5 ^f , 160 ^h

^a [22], ^b [23], ^c [24], ^d LCAO : GGA [25], ^e Pseudo-potentiels : LDA [26], ^f Pseudo-potentiels : GGA [27], ^g Pseudo-potentiels : LDA+U, LDA+SIC [28], ^h Pseudo-potentiels : GGA, GGA+U [29]

Les paramètres de maille a et c , obtenus par les deux approximations GGA et GGA+U sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales d'environ 1.23 % et 1.92 %, respectivement. Alors que le paramètre interne u est sous-estimé de 2.64 %. Le module de compression est sous-estimé d'environ 12.59 %.

Les résultats obtenus sont en bon accord et comparables avec les autres valeurs théoriques trouvées dans la littérature [25-29].

III. 2.1.c. Propriétés électroniques

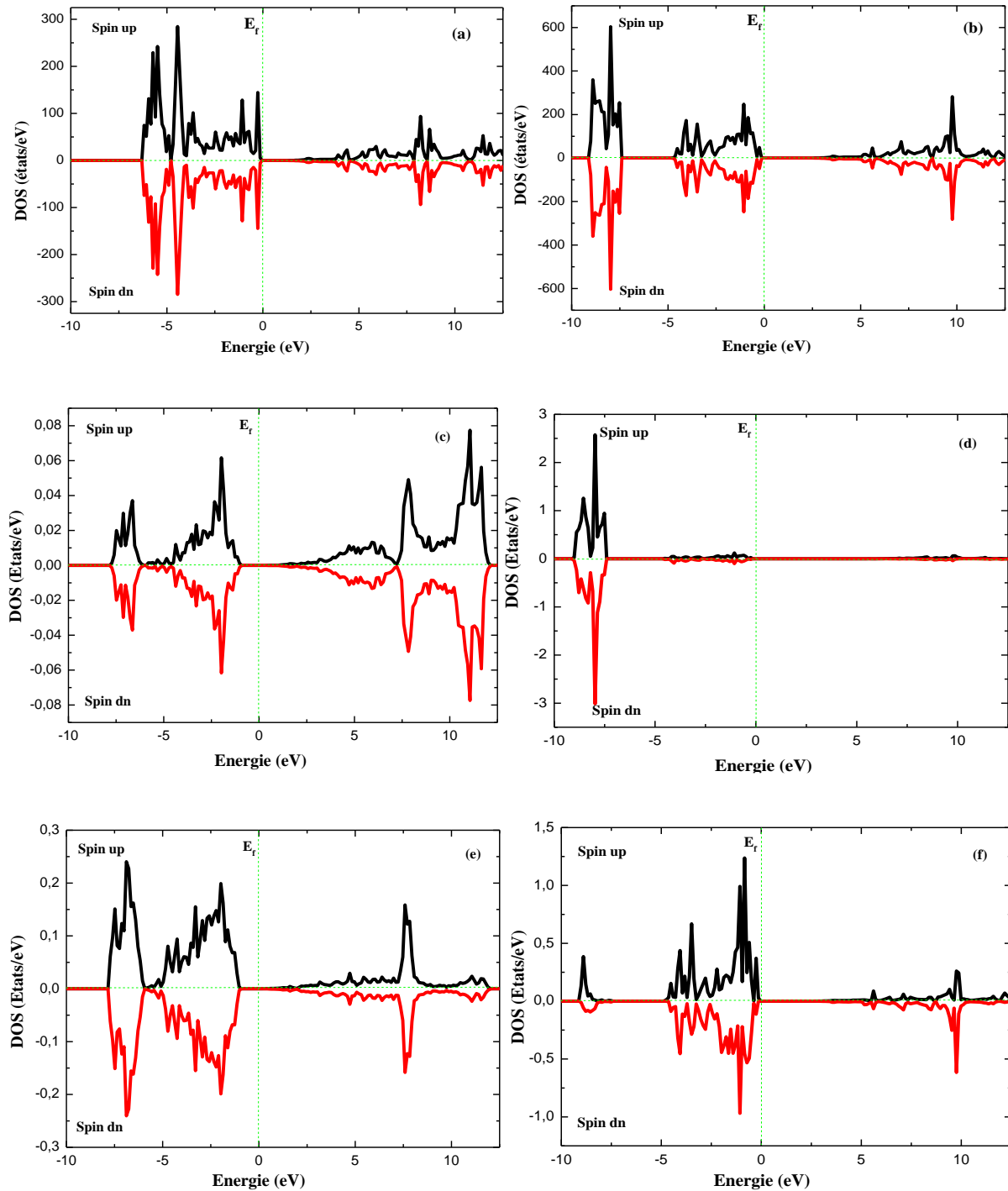


Figure III.2.2 : Densités d'états totales du ZnO calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b), partielle des orbitales 3d du Zn par la GGA (c) et par la GGA+U (d) et partielle des orbitales 2p par la GGA (e) et par la GGA+U (f).

Généralement, les sous-couches $3d$ du zinc sont complètement remplies, les diagrammes des densités d'états électroniques (DOS) obtenus par la GGA et la GGA+U (Figure III.2.2) montrent la symétrie totale entre les spins majoritaires et les spins minoritaires, ce qui donne un moment magnétique total du ZnO nul. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f=0$).

Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) sont listées dans le tableau III.2.2. La valeur de l'énergie de gap calculée par GGA est de 0.85 eV. Elle est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale (3.44 eV) [30], mais ce résultat reste en bon accord avec d'autres résultats théoriques [29, 31-35]. La GGA+U améliore de façon significative la valeur de l'énergie de gap (2.16 eV) elle est comparable avec la valeur théorique 2.22 eV [29, 36].

Tableau III.2. 2 : Valeurs de l'énergie du gap du ZnO

	GGA	GGA+U	Expérimentale	Autres Calculs
E_g (eV)	0.85	2.16	3.44 ^a	0.85 ^b , 2.22 ^b , 0.8044 ^c , 0.77 ^d , 0.81 ^e , 0.75 ^f

^a [30], ^b Pseudopotentiels : GGA, GGA+U [29], ^c Pseudopotentiels : LDA, GGA, LDA+U [31],

^d LAPW : LDA [32], ^e FPLAPW : LDA [33], ^f FPLAPW : GGA, LDA [34-35]

On peut voir, dans la structure électronique ZnO, qu'il y a deux régions dans la bande de valence. La première région comprise entre -6.5 et -4 eV montre un fort caractère d et provient des états $3d^{10}$ de Zn. La deuxième région qui est au-dessus de -4 eV (entre -4 et 0 eV) est constituée de $2p^4$ des états d'oxygène. Bien que la contribution de la bande de conduction provient des états $4s^2$ de Zinc, nous pouvons constater que les interactions des états $3d$ (Zn) et $2p$ (O) permettent le décalage de la partie supérieure de la bande de valence (BV) vers la haute énergie et sa partie inférieure vers la basse énergie, ce qui par conséquent élargit la bande de valence et réduit le gap. C'est ce qui explique la différence entre les résultats expérimentaux et le calcul obtenu par la DFT. Par exemple, l'approximation GGA surestime l'énergie d'interaction entre $3d$ (Zn) et $2p$ (O), ce qui conduit à un élargissement de la bande de valence avec un petit gap. Cependant, nous avons pu améliorer les résultats de calcul du gap de ZnO en utilisant l'approximation GGA+U, on obtient alors la valeur de 2.16 eV.

III. 2.2. Etude de l'implantation de l'hydrogène dans le ZnO

L'atome de l'hydrogène peut être incorporé dans plusieurs sites dans la structure ZnO, la détermination de la position favorable de l'atome de l'hydrogène est donc nécessaire.

III. 2.2.a. Détails de calcul

Afin de déterminer la position favorable de l'hydrogène dans le ZnO, une super-cellule de $3 \times 3 \times 3$ a été utilisée. Les mêmes paramètres de calcul utilisés dans la section III.2.1 ont été utilisés, seulement dans cette section nous avons pris une grille de $2 \times 2 \times 2$ k points, ce nombre est largement suffisant pour une super cellule de 108 atomes.

III. 2.2.b. Détermination du site préférentiel de l'hydrogène dans le ZnO

L'identification du site préférentiel de l'atome H dans la structure ZnO a été faite par le calcul des énergies de formation de différentes configurations possibles. Pour cela, quatre positions de l'atome d'hydrogène ont été prises en considération. La première correspond au cas où l'atome H est en substitution d'un atome de Zn (H_{Zn}), la deuxième position est celle où H est en substitution d'un atome O (H_O), la troisième position correspond à celle où H est inséré dans le centre de la liaison Zn-O qui est parallèle à l'axe c ($H_{BC//c}$), et la dernière position, l'atome H est inséré dans le centre de la liaison Zn-O qui est perpendiculaire à l'axe c ($H_{BC\perp c}$). La figure III.2.3 illustre les différentes positions de l'atome de l'hydrogène dans la structure ZnO.

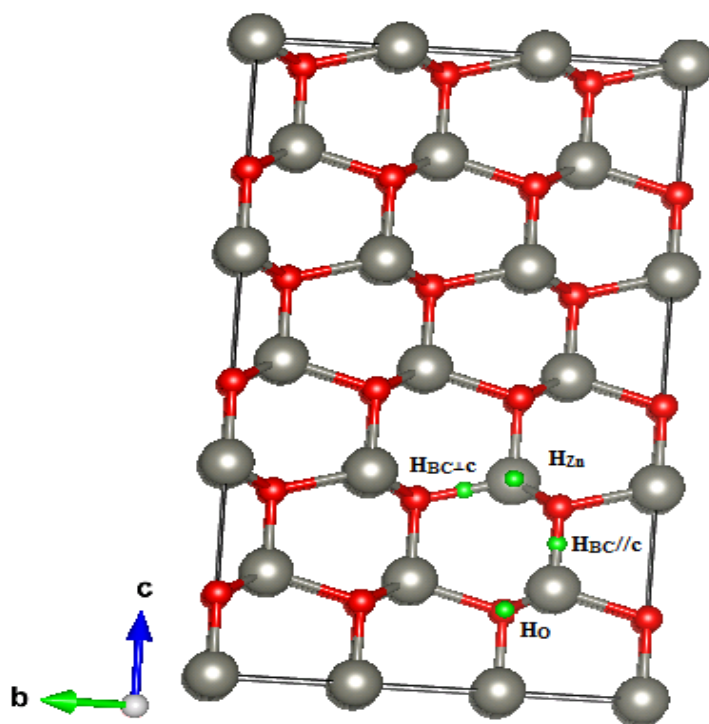


Figure III.2.3 : La structure atomique des différentes locations de l'hydrogène dans la super cellule (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, H : sphères vertes).

Dans le cas de l'insertion de l'hydrogène, l'énergie de formation est donnée par [17] :

$$E_f = E_{ZnO+H} - E_{ZnO} - \mu_H \quad (\text{III. 8})$$

Tel que : E_{ZnO+H} est l'énergie totale de la super-cellule avec un atome d'hydrogène en insertion dans les deux sites possibles.

Pour l'hydrogène en substitution, l'énergie de formation est donnée par :

$$E_f = E_{ZnO+H} - E_{ZnO} - \mu_H + \mu_{Zn} \quad (\text{III. 9})$$

$$E_f = E_{ZnO+H} - E_{ZnO} - \mu_H + \mu_O \quad (\text{III. 10})$$

E_{ZnO+H} : est l'énergie totale de la super-cellule avec un atome d'hydrogène en substitution du Cd ou Te, E_{ZnO} est l'énergie totale de la super-cellule sans hydrogène, μ_H , μ_{Zn} et μ_O sont les potentiels chimiques des atomes H, Zn et O, respectivement. Le potentiel chimique de l'hydrogène ($\mu_H = -1.69 \text{ eV}$) est la moitié de l'énergie calculée de la molécule H_2 . Les potentiels chimiques des atomes Zn et O ont été calculés dans les phases stables des composés à savoir la phase hexagonale pour les deux éléments. Les valeurs des de formation obtenues sont données dans le Tableau III. 2.3.

Tableau III. 2.3 : Les énergies de formation pour différents sites de l'hydrogène dans le ZnO.

	H_{Zn}	H_O	H_{BC⊥c}	H_{BC//c}
E_f (eV)	-0.09	-0.28	-0.92	-0.80

Toutes les énergies de formation sont négatives et la valeur la plus basse correspond au cas où l'hydrogène est en insertion dans le centre de la liaison Zn-O (BC) qui est perpendiculaire à l'axe c. Chris G et Van de Walle [37], ont montré le même résultat en 2000.

III. 2.2.c. Propriétés électroniques

La figure III.2.4 ci-dessous montre les densités d'états totales et partielles du ZnO avec un seul atome d'hydrogène données par les deux approximations GGA et GGA+U.

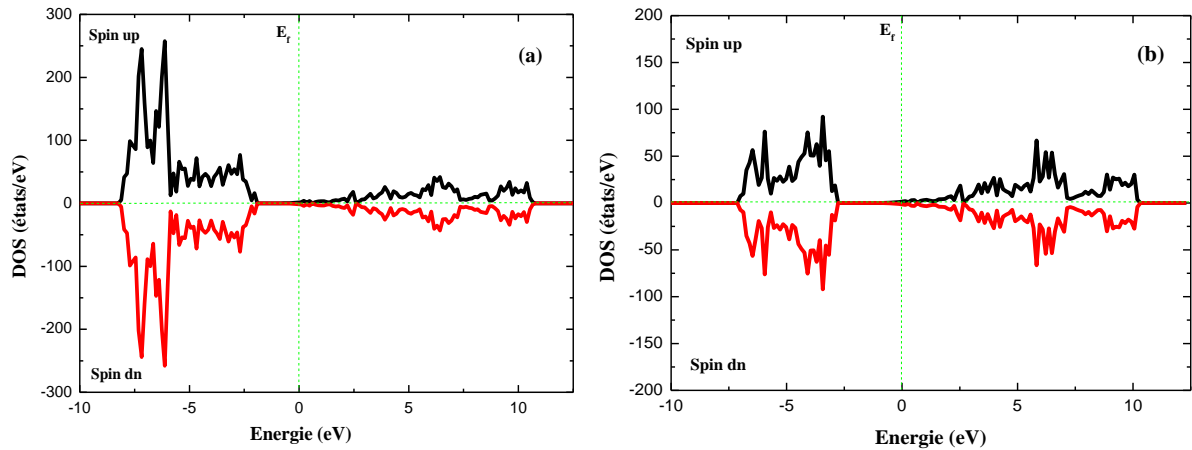


Figure III.2.4 : Densités d'états totales du ZnO dopé au un seule atome H calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b).

La présence de l'hydrogène dans le système ZnO produit un changement de la position du niveau de Fermi. En comparant la densité d'états électronique du H-ZnO avec celle du ZnO pur, on remarque un décalage de la position du niveau de Fermi de la limite de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction, qui rend le système semi-conducteur de type n. Ce résultat a été démontré dans les années cinquante [38-40].

III. 2.3. Etude du semi-conducteur magnétique dilué ZnO dopé au Chrome ($Zn_{1-x}Cr_xO$)

III. 2.3.a. Détails de calcul

Les calculs ont été effectués en gardant les mêmes paramètres utilisés dans les sections précédentes. Le paramètre U_{eff} ($U_{eff} = U - J$) a été fixé à 11 eV pour les états 3d de Zn et à 3.57 eV pour les états 3d du Cr. Le pseudo-potentiel qui correspond à la configuration de valence $3d^5 4s^1$ du chrome avec un rayon de cœur de 1.323 Å a été intégré dans le calcul. Deux niveaux de dopage ont été considérés : 1.85 at.% et 3.7 at.%. Dans le premier cas, un seul atome de Cr a été incorporé dans la super cellule de 108 atomes ce qui correspond à la configuration $Zn_{53}CrO_{54}$, deux atomes de Zn ont été substitués par deux atome de Cr dans une deuxième configuration qui correspond à $Zn_{52}Cr_2O_{54}$. Dans le cas de la concentration 3.7 at %, il existe plusieurs arrangements pour les deux positions des atomes de Cr. En se basant sur l'étude réalisée par Fenggong Wang et *al.* [41], nous avons adopté une seule configuration où les deux atomes de Cr sont séparés par un seul atome d'oxygène (Figure III.2.5).

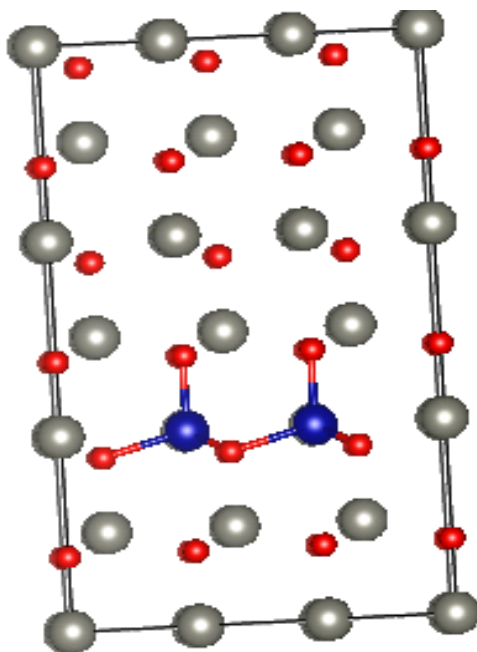


Figure III.2.5 : Super cellule de $Zn_{52}Cr_2O_{54}$ (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Cr : sphères bleus).

III. 2.3.b. Propriétés électroniques et magnétiques du $Zn_{1-x}Cr_xO$

Afin d'identifier l'état favorable, les énergies totales des états magnétiques et non magnétiques ont été calculées avec spins polarisés et non polarisés pour la concentration de 1.85 at.% de Cr. Les résultats obtenus par les deux approximations GGA et la GGA+U sont donnés dans le tableau III.2.4.

Tableau III.2.4 : Les énergies totales calculées des états spin polarisé E_{sp} et spin non polarisé E_{nsp} et la valeur absolue des différences d'énergie totale $|E_{sp}-E_{nsp}|$.

	E_{sp} (eV)	E_{nsp} (eV)	$ E_{sp}-E_{nsp} $ (eV)
GGA	-493.96	-492.604	1.356
GGA+U	-491.662	-489.439	2.223

Il apparait que l'état magnétique est favorisé par rapport à l'état non magnétique avec une différence d'énergie de 1.356 eV et 2.223 eV en utilisant la GGA et GGA+U, respectivement.

Dans le cas de la concentration de Cr de 3.7 at.%, les énergies relatives aux alignements des spins ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) ont été calculées par la GGA et la GGA+U. Les valeurs des différences d'énergies totales (ΔE) entre les états FM et AFM calculées par la GGA et la GGA+U sont données dans le tableau III.2.5.

Tableau III.2.5 : Les énergies totales calculées des FM et AFM, et les différences d'énergie totale $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$.

	E_{FM} (eV)	E_{AFM} (eV)	$ E_{AFM} - E_{FM} $ (eV)
GGA	-501.206	-498.692	2.514
GGA+U	-496.457	-492.851	3.606

En utilisant les deux approximations GGA et GGA+U, les différences d'énergie totale ΔE sont de 2.514 eV et 3.606 eV, respectivement, ce qui indique que l'arrangement ferromagnétique FM de spins est énergétiquement plus stable que l'arrangement antiferromagnétique AFM. Ce résultat est en accord avec celui de Fenggong Wang et *al.* [41].

La figure III.2.6 illustre les densités d'états totales et partielles du ZnO dopé Cr pour la concentration 1.85 at. %.

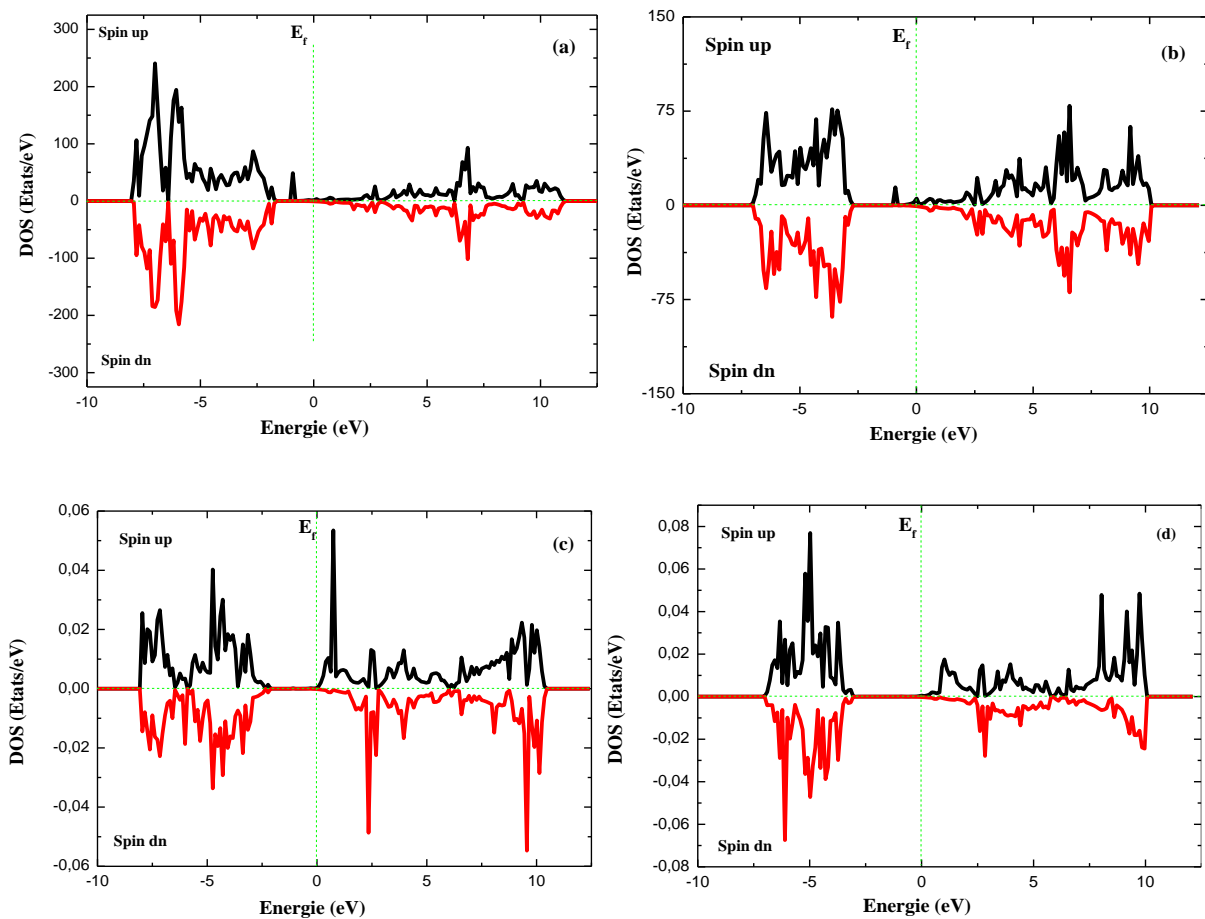


Figure III.2.6 : Densités d'états totales du $Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O$ calculées par la GGA (a) et la GGA+U (b), et partielles des orbitales $3d$ du Cr données par GGA (c) et GGA+U (d).

Après avoir introduit un atome de Cr dans le système ZnO, des états sont produits dans le gap, principalement constitués des états $3d$ du Cr.

Dans les deux approximations GGA et GGA+U, les états $3d$ du Cr de spin majoritaire et de spin minoritaire sont situés principalement dans le gap entre la bande de valence composée en grande partie des états $2p$ de l'oxygène et la bande de conduction constituée des états $4s-4p$ de Zn.

D'après la figure III.2.6 on remarque l'absence de la symétrie entre les spins minoritaires et les spins majoritaires, ce qui montre la présence d'un moment magnétique non nul dans le système.

Les moments magnétiques totaux et locaux calculés par la GGA et la GGA+U sont donnés dans le tableau III. 2.6.

Tableau III. 2. 6 : Moments magnétiques totaux de la super cellule (m_{total}) et partiels de l'atome de Cr (m_{Cr}) pour $Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O$ donnés par la GGA et la GGA+U.

Moments magnétiques		
	GGA	GGA+U
$m_{total} (\mu_B)$	3.455	3.615
$m_{Cr} (\mu_B)$	2.987	3.294

Le moment magnétique total obtenu pour la super-cellule $Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O$ dans l'approximation GGA est de $3.455 \mu_B$, il est localisé principalement au niveau de l'atome de Chrome avec une valeur de $2.987 \mu_B$, il y a une petite contribution des atomes d'oxygène proches voisins. En outre, le moment magnétique du Cr provient principalement des orbitales $3d$ ($2.925 \mu_B$) avec une faible participation des orbitales $4s$ ($0.019 \mu_B$) et $4p$ ($0.043 \mu_B$) due aux hybridations entre les orbitales sp et d .

Le moment magnétique du Cr obtenu par l'approximation GGA+U est plus grand que celui obtenu par la GGA de $0.307 \mu_B$, tandis que le moment magnétique total est de $3.615 \mu_B$ qui est proche de la valeur ($3.77 \mu_B$) obtenue par l'approximation LSDA+U [41]. Précédemment nous avons montré que la GGA+U améliore les résultats de calcul et donne des valeurs plus exactes.

Les densités d'états électroniques totale du $Zn_{0.963}Cr_{0.037}O$ et partielle des orbitales $3d$ du Cr calculées par la GGA+U pour l'arrangement FM des spins sont données dans la figure III.2.7. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f=0$).

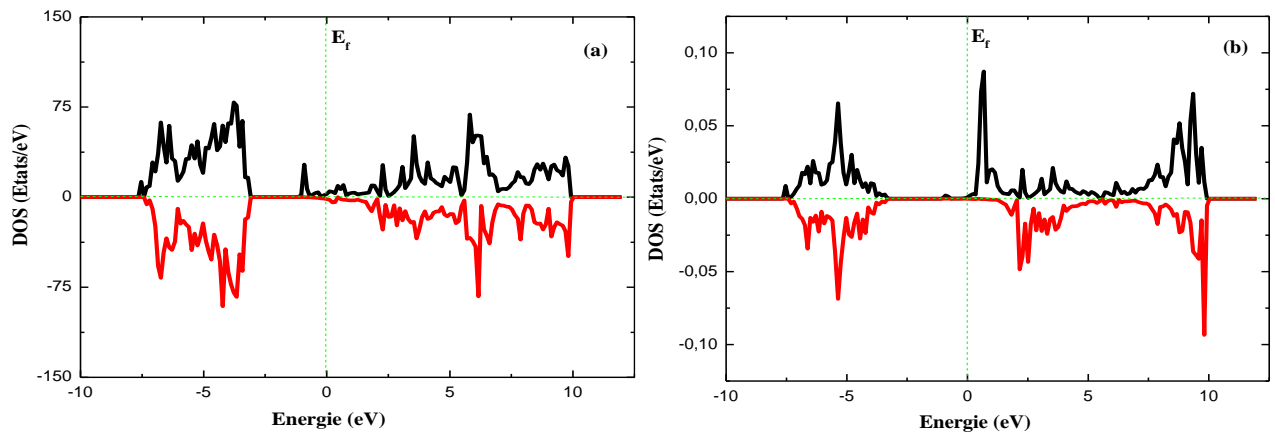


Figure III.2.7 : Densité d'états électroniques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ calculées par la GGA+U totale (a) et partielle des orbitales $3d$ du Cr (b).

On constate que la densité d'états totale a été modifiée au niveau de la bande interdite après avoir introduit deux atomes du Cr, on observe des petits pics autour de niveau de Fermi. Le minimum de la bande de conduction est constitué des orbitales $3d$ du Cr. Le dopage du ZnO par Cr produit des nouveaux états dans la bande interdite avec un comportement semi-métallique et polarisation de spin de 100%. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Rkhioui et *al.* [42].

III. 2.4. Etude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$

Comme dans le cas du ZnO pur, il faut identifier le site préférentiel de l'hydrogène dans le $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ avant d'étudier son effet sur les propriétés électroniques et magnétiques de ce dernier.

III. 2.4.a. Site préférentiel de l'hydrogène dans le semi-conducteur magnétique dilué $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$

Dans le cas du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$, l'hydrogène préfère se situer au centre de la liaison entre le cation (Zn ou Cr) et l'anion O. Nous proposons deux configurations où deux distances de séparation du Cr et H sont considérées. Dans la première configuration, la distance entre l'atome de Cr et l'atome de H est $d_1=0.94 \text{ \AA}$, l'atome de l'hydrogène est placé au centre de la liaison Cr-O. Dans la deuxième configuration, la distance entre le Cr et H est $d_2=2.39 \text{ \AA}$, dans ce cas l'hydrogène est placé dans le centre de la liaison Zn-O. Les deux configurations sont présentées dans la figure III.2.8.

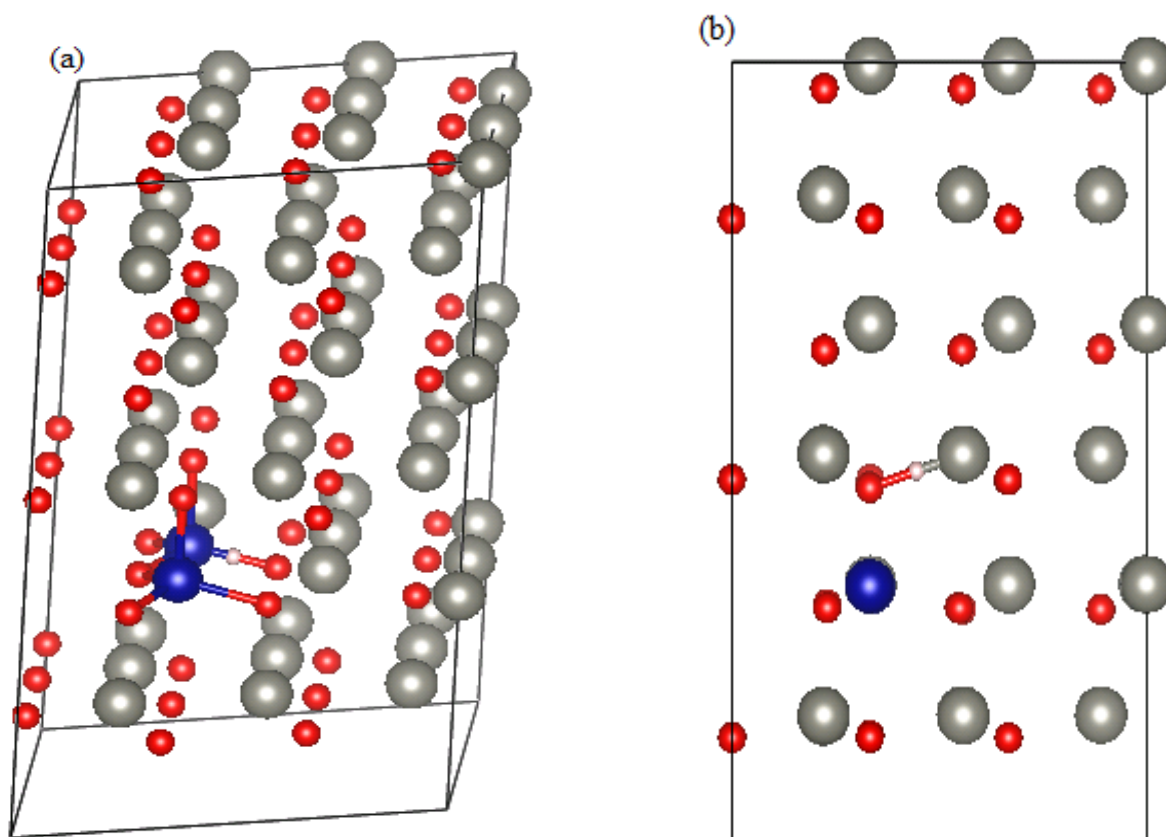


Figure III.2.8 : La structure atomique des deux configurations avant relaxation, (a) distance de séparation d1 et (b) distance de séparation d2 (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Cr : sphères bleues H : sphère rose).

Après la relaxation, l'énergie de la première configuration est plus basse que celle de la deuxième configuration de 2.65 eV. Ce qui montre que l'atome de l'hydrogène préfère de se localiser dans le centre de la liaison Cr-O.

Dans le cas de la première configuration (d1), avant l'insertion de l'atome H dans le système, la valeur de la longueur de la liaison Cr-O est de 1.87 Å où les longueurs des liaisons Cr-H et H-O sont égales à 0.935 Å. Après relaxation du système avec présence de H, la valeur de la longueur de la liaison Cr-O devient 2.99 Å (figure III.2.9). Les longueurs des liaisons Cr-H et H-O deviennent 1.99 Å et 1.01 Å, respectivement. L'atome de l'hydrogène a tendance de s'éloigner de l'atome du Cr et préfère être lié avec l'atome de l'oxygène.

Les différences d'énergie entre les deux arrangements AFM et FM sont 4.53 eV et 4.11 eV pour la première et la deuxième configuration, respectivement.

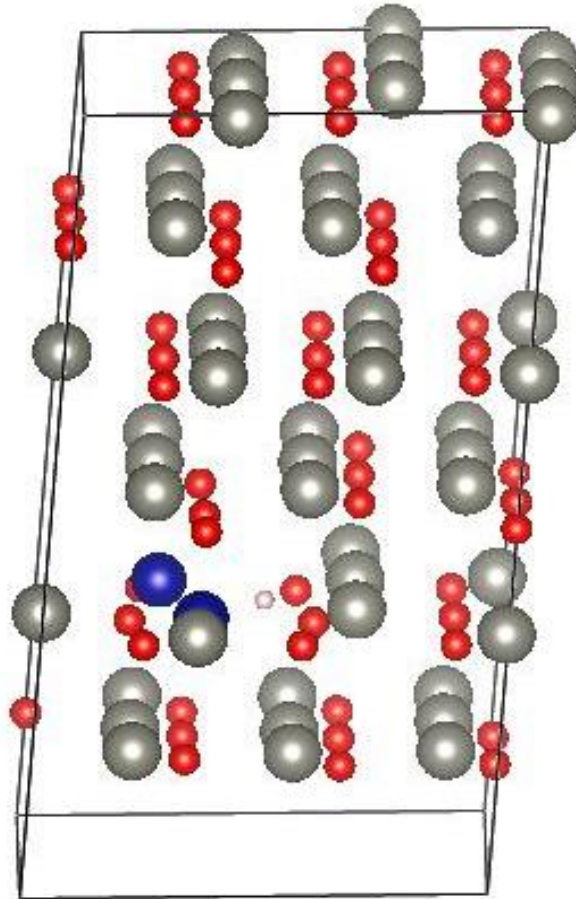


Figure III.2.9 : La structure atomique de la configuration (d1) après relaxation (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Cr : sphères bleues H : sphère rose).

Les calculs par la GGA+U montrent que dans les deux configurations l'arrangement FM est favorisé énergétiquement. D'après les résultats mentionnés précédemment, la première configuration, qui contient l'hydrogène à une distance d_1 de Cr est la plus stable énergétiquement.

III. 2.4.b. Propriétés électroniques et magnétiques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ dopé H

La figure III.2.10 présente les densités d'états totales du système $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ avec un seul atome de H et partielles des orbitales $3d$ du Cr ainsi que des orbitales $1s$ du H. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies ($E_f=0$).

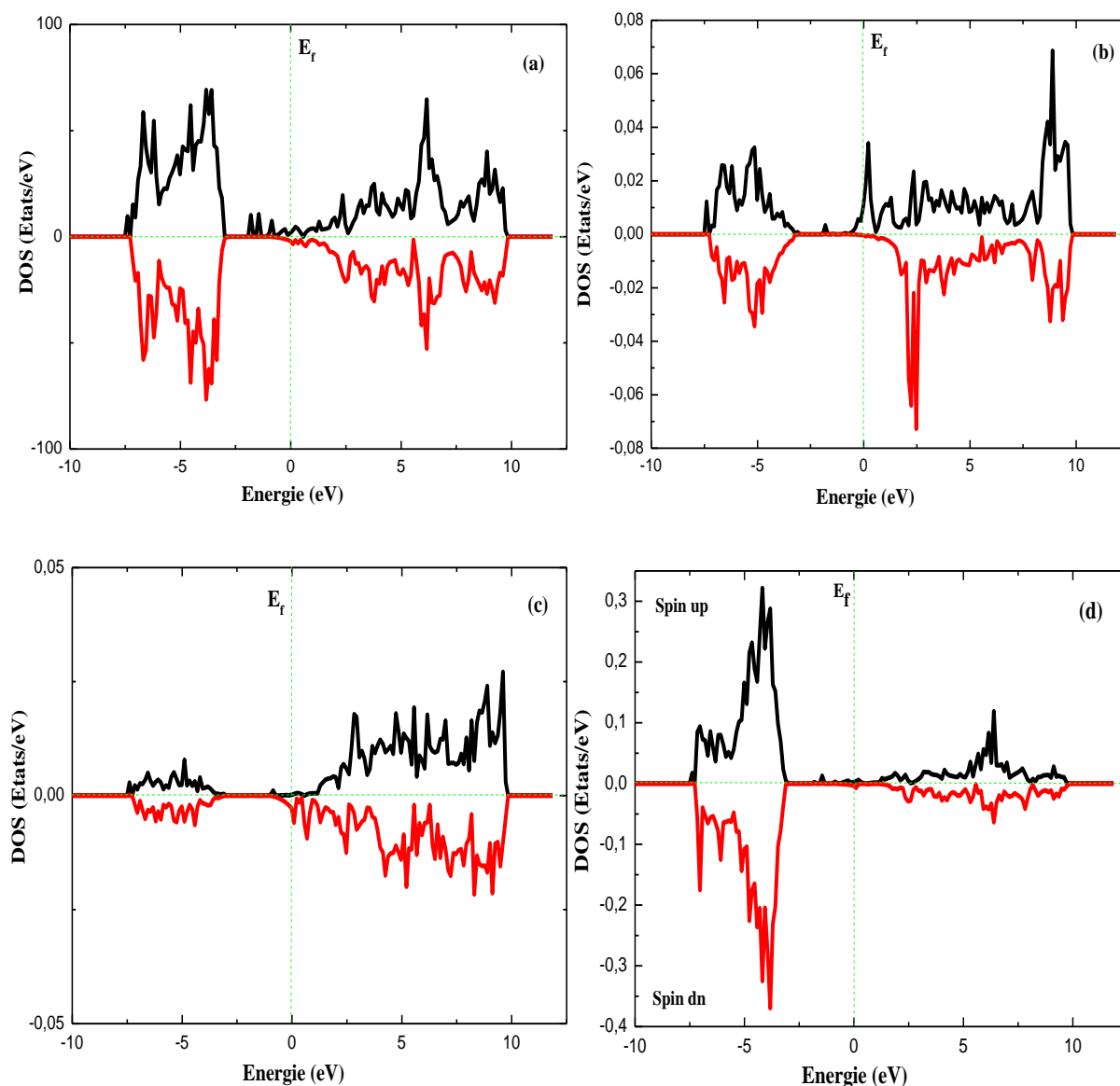


Figure III.2.10 : Densités d'états électroniques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ dopé H calculées par la GGA+U ; totale (a), partielle des orbitales $3d$ du Cr (b), partielle des orbitales $1s$ de H (c) et partielle des états $2p$ d'O (d).

En comparant la densité d'états électroniques totale du système $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ avec un seul atome de H et celle du système sans hydrogène, on remarque l'apparition des nouveaux états actifs au niveau de gap (probablement éclatement des états « dégénérescence »). Ces états sont principalement les orbitales $3d$ du Cr avec une contribution des orbitales $2p$ de O. Cette contribution de l'oxygène est due à sa liaison avec l'hydrogène, donc il y a eu un transfert de l'électron unique de l'hydrogène vers l'oxygène.

Dans le cas de la configuration la plus stable (d1), le moment magnétique total de H-Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O calculé est de 7.54 μ_B qui est plus grand par rapport à celui du Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O (6.87 μ_B). Le moment magnétique local du Cr dans le système H-Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O est de 3.55 μ_B alors que dans le système Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O est de 3.23 μ_B . On note une très faible contribution de l'atome de l'hydrogène (0.007 μ_B) et une polarisation antiferromagnétique des atomes de l'oxygène (-0.01 μ_B). Ces résultats sont classés dans le tableau III.2.7.

Tableau III.2.7 : Moments magnétiques totaux de la super cellule (m_{total}) et partiels de l'atome de Cr (m_{Cr}) et de l'atome de l'hydrogène pour Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O et H-Zn_{0.9815}Cr_{0.0185}O donnés la GGA+U.

	Moment magnétique total (μ_B)	Moment magnétique Local de Cr (μ_B)	Moment magnétique Local de H (μ_B)	Moment magnétique Local de O (μ_B)
Zn_{0.963}Cr_{0.037}O	6.87	3.23, 3.23	--	--
H @ Zn_{0.963}Cr_{0.037}O	7.54	3.55, 3.58	0.007	-0.01

III.2.5. Effet de la concentration de l'hydrogène sur les propriétés structurales et magnétiques du Zn_{0.963}Cr_{0.037}O

Dans le but de voir l'effet de la concentration de l'hydrogène sur les propriétés structurales et magnétiques du Zn_{0.963}Cr_{0.037}O, nous avons effectué des calculs de l'énergie totale pour différentes concentrations de H dans le système en utilisant la GGA+U.

La figure III.2.11 illustre la variation du moment magnétique total (m_{tot}) en fonction du volume et de la concentration de l'hydrogène dans le système Zn_{0.963}Cr_{0.037}O. La courbe a été ajustée par un fit linéaire.

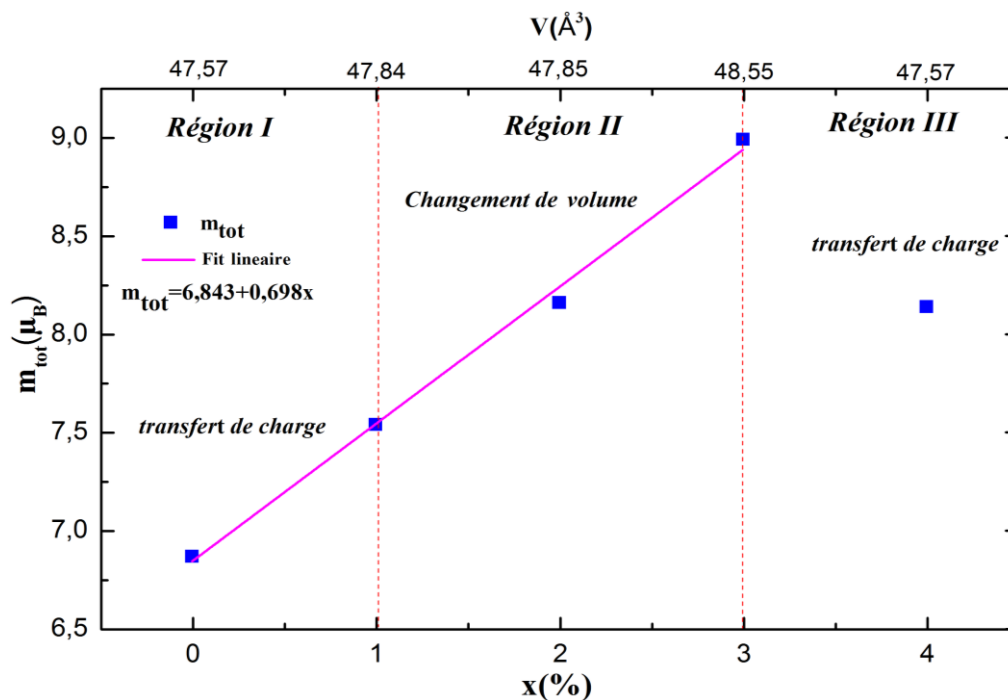


Figure III.2.11 : Variation du moment magnétique total (m_{tot}) en fonction de la concentration de l'hydrogène 'x', avec les valeurs du volume de maille primitive V indiquées.

Dans le tableau III.2.8, nous avons classé les moments magnétiques totaux et locaux en fonctions de la concentration de l'hydrogène.

Tableau III.2.8 : Moments magnétiques du $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ en fonction de différentes concentrations d'hydrogène données par la GGA+U.

	Moment magnétique total (μ_B)	Moment magnétique Local de Cr (μ_B)	Moment magnétique Local de H (μ_B)	Moment magnétique Local de O (μ_B)
$\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$	6.87	3.23, 3.23	--	
1% H	7.54	3.55, 3.58	0.007	-0.013
2% H	8.16	3.81, 3.73	0.002, 0.004	0.004
3 %H	8.99	2.93, 3.74	0.002, 0.00, 0.002	0.005
4% H	8.14	3.77, 3.95	0.0, 0.0, 0.0, 0,003	

A partir des résultats présentés dans la figure III.2.11 et dans le Tableau III.2.8, on remarque une augmentation du volume et du moment magnétique total en fonction de la concentration de l'hydrogène (*Région I* et *Région II*). Ceci est probablement dû à la concentration de l'hydrogène $i. e$: ajout des électrons à notre système impliquant le changement observé dans les valeurs du moment magnétique total. On a aussi une augmentation du moment magnétique local des atomes de Cr. Après l'incorporation du quatrième électron (4 % H), les deux atomes de chrome prennent deux positions séparées (Figure III. 2. 12) avec des moments magnétiques locaux résultant différents, où on soupçonne les contraintes dues au réseau cristallin (volume saturé).

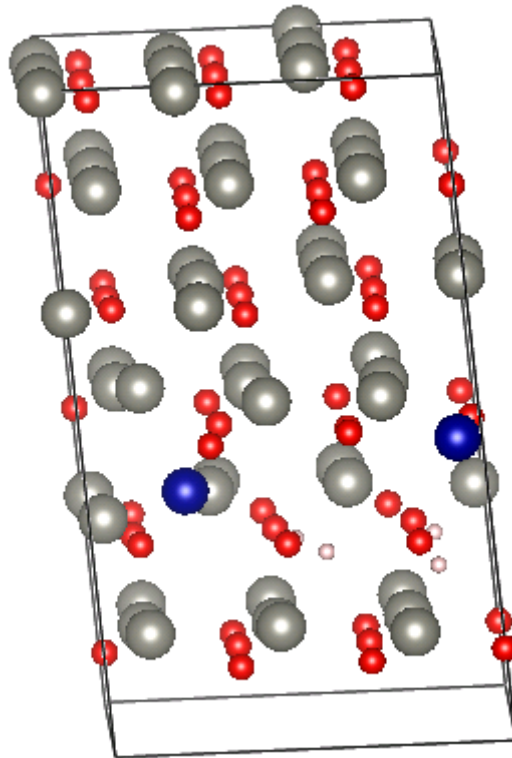


Figure III. 2. 12 : La structure atomique relaxée de $Zn_{0,963}Cr_{0,037}O$ dopé au 4 % H (Zn : sphères grises, O : sphères rouges, Cr : sphères bleues H : sphère rose).

La figure III.2.11 montre trois régions distinctes :

Dans la région I, on remarque que lors de l'introduction du premier atome d'hydrogène (1 électron) dans $Zn_{0,963}Cr_{0,037}O$, son électron a été transféré vers l'atome de l'oxygène et par conséquent, il a causé une augmentation de la valeur du moment magnétique totale (de 6.87 à 7.57 μ_B) et le moment magnétique local du Cr (de 3.23 à 3.58 μ_B) (voir Tableau III.2.8).

Dans le cas de la région II, l'introduction des trois atomes d'hydrogène (3%) change le volume V de 47.84 à 48.55 Å^3 , et ceci entraîne une variation linéaire du m_{tot} en fonction de la

concentration de l'hydrogène. Dans cette région, le moment magnétique total du système atteint une valeur maximale qui est de $8.99 \mu_B$.

Dans la région III, entre les deux concentrations 3% et 4% de l'hydrogène, on remarque une diminution du moment magnétique total (de 8.99 à $8.14 \mu_B$) et du volume (de 48.55 à 47.57 \AA^3), qui correspond à celui de l'état initial (0% de H) (car l'atome Cr a préféré une autre position dans une autre maille primitive). On peut dire qu'on a une saturation des états (tous les états sont remplis), qui cause la diminution de la valeur du moment magnétique total.

La variation du moment magnétique total en fonction de la concentration peut être établie par l'équation, trouvée à partir d'un fit linéaire de la courbe $m_{tot} = f(x)$:

$$m_{tot} = 6.843 + 0.698 x.$$

Tel que x est la concentration de l'hydrogène. Il existe donc une relation linéaire entre le moment magnétique et la concentration de l'hydrogène.

D'un autre côté, on remarque, d'après la figure III.2.11 (Région III), que le changement du volume cause une diminution du moment magnétique au-delà de la concentration 3% [43]. Donc, le moment magnétique change proportionnellement avec le volume. Entre la Région II et la Région III, probablement, il y eu un changement de phases magnétiques.

Le système accepte l'hydrogène jusqu'à une concentration inférieure ou égale à 3 %, à cette concentration la maille est obligée de se dilater ou les atomes ajoutés choisissent d'autres sites préférentiels dans le système. Dès qu'on dépasse cette dernière, le quatrième atome (H) quitte la liaison (se libère des contraintes) car le paramètre de maille revient à sa valeur relaxée. L'explication de ce résultat est que la petite taille de l'atome d'hydrogène qui s'insère dans la structure sans introduire de contraintes (stress) et le repositionnement des deux atomes de Cr peuvent influencer les propriétés de la structure électronique et magnétique de notre système.

L'augmentation de la concentration d'hydrogène favorise l'existence des électrons libres (quantitativement) dans le système induisant une croissance du moment magnétique total. La réduction de la valeur du moment magnétique peut s'expliquer par la dilution du moment magnétique du Cr qui est ferromagnétique, à cause de l'introduction de l'hydrogène qui est non ferromagnétique. Une autre façon d'expliquer ce fait consiste à tenir compte de la modification de la structure des bandes $3d$ du Cr (Figure III.2.10 (b)) responsables du ferromagnétisme par les électrons apportés par les atomes d'addiction, l'hydrogène dans notre cas [44].

III.2.6. Conclusion

Dans cette partie nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du (Zn, Cr)O. Les résultats montrent que l'hydrogène produit une augmentation du moment magnétique total du système $Zn_{0.963}Cr_{0.037}O$ et du moment magnétique local des atomes de Cr. L'hydrogène ne forme pas un complexe avec le dopant, il préfère se lier avec l'oxygène.

III.3. Bibliographie

- [1] G. Kresse, Furthmuller, *Compt. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996)
- [2] G. Kresse, J. Hafner. *Phy. Rev. B* **47**, 558 (1993)
- [3] J. P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)
- [5] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, (1999)
- [6] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, pp. 17953–17979 (1994)
- [7] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **30** 5390 (1944)
- [8] National Bureau of Standards (U.S.) Monograph 25, section 3 p 21 (1964)
- [9] Sonu Sharma, Nisha Devi, U.P. Verma, P. RajaRam, *Physica B* **406**, 4547-4553 (2011)
- [10] M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985)
- [11] G. Brill, Y. Chen, P.M. Amirtharaj, W. Sarney, D. Chandlerhorowitz, and N.K. Dhar, *J. Electron. Mater.* **34**, N°5, (2005)
- [12] M.-Z. Huang, W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **47**, 9449 (1993)
- [13] O. Madelung, M. Schlz, H. Weiss, Landolt-Borstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. **17**, Springer, Berlin (1982)
- [14] H.C. Poon, *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 2783 (1995)
- [15] L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9** 600 (1974)
- [16] C. Echeverria-Arrondo, J. Pérez-Conde, A. Ayuela, *Phys. Rev. B* **79**, 155319 (2009)
- [17] Jindou Huang, Shuhao Wen, Jianyong Liu, Guozhong He, *Journal of Natural Gas Chemistry* **21**, 302–307 (2012)
- [18] ZS. Rak, S. D. Mahanti and Krishna C. Mandal, *J. Electron. Mater.* **38**, N°8 (2009)
- [19] D. R. Yakovlev and K. V. Kavokin, *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 51 (1996)
- [20] A. E. Merad, M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, *JMMM.* **302**, 536 (2006)

- [21] U.P. Verma, Sonu Sharma, Nisha Devi, P.S. Bicht, P. RajaRam, *JMMM*. **323**, 394-399 (2011)
- [22] F. Decremps, F. Datchi, A.M. Saitta, A. Polian, *Phys. Rev. B* **68**, 104101.1-104101.10 (2003)
- [23] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwartz, M.P. Pasternak, *Phys. Rev. B* **53**, 11425-11438 (1996)
- [24] R.K. Singhal, Arvind Samariya, Y.T. Xing, Sudhish Kumar, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, B. Elisa, *J. Alloys Compd.* **496**, 324-330 (2010)
- [25] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, A.C. Hess, *Phys. Rev. B* **62**, 1660-1665 (2000)
- [26] J. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev. B* **69**, 094306.1-094306.14 (2004)
- [27] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **73**, 245212.1-245212.14 (2006)
- [28] L. Franklin, C.E. Ekuma, G.L. Zhao, D. Bagayoko, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **74**, 729-736 (2013)
- [29] S. Lardjane, G. Merad, N. Fenineche, A. Billard, H.I. Faraoun, *J. Alloys Compd.* **551**, 306–311 (2013)
- [30] A. Mang, K. Reimann, S. Rubenacke, *Solid State Commun.* **94**, 251 (1995)
- [31] C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004)
- [32] A. Janotti, D. Segev, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **74**, 045202 (2006)
- [33] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner, B.G. Svensson, *J. Cryst. Growth* **287**, 162–168 (2006)
- [34] M. Usuda, N. Hamada, *Phys. Rev. B* **66**, 125101 (2002)
- [35] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, *Solid State Commun* **137**, 395–399 (2006)
- [36] A.S. Mohammadi, S.M. Baizae, H. Salehi, *World Appl. Sci. J.* **14** (10) 1530–1536 (2011)
- [37] Chris G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5 (2000)
- [38] E. Mollwo, *Z. Phys.* **138**, 478 (1954)
- [39] D.G. Thomas and J.J. Lander, *J. Chem. Phys.* **25**, 1136 (1956)
- [40] J.J. Lander, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 87 (1957)
- [41] Fenggong Wang, Zhiyong Pang, Liang Lin, Shaojie Fang, Ying Dai, Shenghao Han, *JMMM*. **321**, 3067-3070 (2009)

[42] A. Rkhioui, R. Masrour, E. K. Hlil, L. Bahmad, M. Hamedoun, A. Benyoucef, *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 3469-3474 (2013)

[43] A. León, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.017> (2016)

[44] M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Editeur D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, ISBN 0-87942-237-8 (1951)

Conclusion Générale

*“The scientist is not a person who gives the right answers; he's one who asks the right questions.”
Claude Lévi-Strauss*

Cette thèse a porté sur l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI, le tellure de cadmium CdTe dopé au manganèse (Mn) et l'oxyde du zinc ZnO dopé au chrome (Cr). Des études réalisées, depuis les années cinquante, ont montré que l'hydrogène a une grande influence sur les propriétés des semi-conducteurs. Les DMS ont fait l'objet d'une part de ces études où l'effet de l'hydrogène a été observé, notamment, sur leurs propriétés électroniques et magnétiques. Dans ce cadre, nous avons utilisé la méthode dite ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour analyser le comportement de l'hydrogène dans les systèmes CdTe et ZnO, ainsi que dans (Cd, Mn)Te et (Zn, Cr)O, les interactions entre l'atome d'hydrogène et les dopants (Mn et Cr) ont été examinées.

Les propriétés structurales et électroniques du CdTe et ZnO purs ont été étudiées, en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U pour le terme d'échange et de corrélation. Cette étude nous a permis de valider les paramètres de calcul choisis, les valeurs du paramètre de maille trouvées pour les deux systèmes sont en très bon accord avec les résultats reportés dans la littérature. Les valeurs de l'énergie de gap trouvées sont sous-estimées par la GGA mais sont en accord avec d'autres calculs théoriques.

Dans le cas du ZnO, grâce à la GGA+U les états 3d du Zn sont déplacés vers les énergies de liaison plus élevées ce qui améliore d'une façon significative la valeur de la largeur de la bande interdite (2.16 eV).

La structure électronique de $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ montre que le Mn produit des états peu profonds dans la bande interdite du CdTe. Le moment magnétique total obtenu ($4.999 \mu_B$) pour la super cellule est proche de la valeur $5 \mu_B$ prévue pour l'ion Mn^{+2} dans l'état de spin haut.

La comparaison des énergies des états polarisés et non polarisés de la super cellule $\text{Zn}_{53}\text{CrO}_{54}$ montre que l'état magnétique est plus stable par rapport à l'état non magnétique. La structure électronique de $\text{Zn}_{0.9815}\text{Cr}_{0.0185}\text{O}$ obtenue par la GGA+U est complètement différente que celle trouvée par la GGA. La valeur du moment magnétique de Cr obtenue par la GGA+U est plus élevée que celle obtenue par la GGA de $0.16 \mu_B$.

L'identification du site préférentiel de l'hydrogène dans les deux systèmes, CdTe et ZnO, a été faite en utilisant l'approche de la super-cellule et ceci en calculant les énergies de formation de différentes configurations. Dans les deux systèmes, l'hydrogène préfère se localiser dans le site interstitiel qui est le centre de liaison entre le cation et l'anion. Plus précisément, dans le cas

du ZnO, l'atome de l'hydrogène préfère être en insertion dans le centre de liaison qui est perpendiculaire à l'axe c.

Dans le CdTe, l'hydrogène n'est pas stable vu que toutes les énergies de formation calculées sont positives. Cependant, il a changé le système du ZnO de type p en type n, le même résultat a été prouvé aux années cinquante.

Les résultats des calculs des énergies de formation de l'hydrogène dans les deux semi-conducteurs magnétiques dilués (Cd, Mn)Te et (Zn, Cr)O suggèrent que l'hydrogène a tendance de s'insérer dans les centres des liaisons entre les anions des matériaux hôtes et les métaux de transition à savoir entre le manganèse et le tellure dans le (Cd, Mn)Te et le chrome et l'oxygène dans le (Zn, Cr)O.

Après relaxation, l'hydrogène se rapproche pour former un complexe avec le manganèse dans le (Cd, Mn)Te, alors qu'il s'éloigne du chrome et forme une liaison avec l'oxygène dans le (Zn, Cr)O.

L'étude des structures électroniques des deux systèmes avec et sans hydrogène montre que la présence de l'hydrogène cause un changement dans les propriétés électroniques. Le dopage à l'hydrogène produit des nouveaux états actifs au niveau des gaps et change la position de niveau de Fermi dans chaque système.

En formant un complexe avec le manganèse, l'hydrogène cause une diminution du moment magnétique du système (Cd, Mn)Te de $4.99 \mu_B$ à $4 \mu_B$. Ceci est dû au transfert de charge de l'électron d'hydrogène vers le manganèse.

Afin de démontrer le transfert de charge entre les atomes Mn et H, nous avons tracé la densité de charge électronique ainsi que la différence de la densité de charge électronique du système. Les résultats montrent une accumulation de charge entre les deux atomes.

Par contre, l'existence de l'hydrogène dans le (Zn, Cr)O a entraîné une augmentation du moment magnétique local du chrome de $3.23 \mu_B$ à $3.56 \mu_B$ et du moment magnétique total du système de $6.87 \mu_B$ à $7.54 \mu_B$. Cette augmentation est due au transfert de l'électron d'hydrogène vers l'oxygène.

Conclusion Générale

Des calculs pour différentes concentrations de H dans le $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ en utilisant la GGA+U ont été faits. Cette concentration induit des modifications sur les propriétés structurales et magnétiques du matériau. Le moment magnétique varie de façon linéaire avec la concentration d'hydrogène.

Il semble donc que l'incorporation de l'hydrogène dans les DMS à base de l'oxyde de zinc a un effet positif sur les propriétés magnétiques, cet effet a été confirmé expérimentalement.

Comme perspectives, on se propose d'effectuer des calculs ab initio afin d'étudier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué à base du ZnO, avec la présence des lacunes de zinc et/ou des lacunes d'oxygène.

Résumé

Dans ce travail, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier l'effet de l'hydrogène sur les propriétés électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ et $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$. Les énergies de formation calculées indiquent que l'atome d'hydrogène n'est pas stable dans le CdTe alors que dans le ZnO il préfère se localiser dans le centre de la liaison Zn-O. L'hydrogène forme un complexe avec l'atome de Mn dans le $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ tandis qu'il préfère se lier à l'oxygène dans le $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$. L'existence de l'hydrogène diminue le moment magnétique du système $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$. Les calculs de la densité d'états électronique montrent qu'en présence de l'hydrogène le ZnO devient un semi-conducteur de type n. Les résultats de calcul montrent que l'hydrogène améliore de façon significative les propriétés magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$.

Mots clé : DFT, Hydrogène, DMS.

Abstract

In this work, hydrogen effect on the electronic and magnetic properties of the ZnO doped Cr and CdTe doped Mn has been investigated using density functional theory DFT approach. The calculated formation energies indicate that the hydrogen is not stable in CdTe whereas in ZnO he prefers to locate himself in the center of the bond Zn-O. In $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, the hydrogen atom forms a bond with Mn while in $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ it forms a bond with Oxygen atom. The existence of interstitial hydrogen decreases the magnetic moment of $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ system. The electronic density of states (DOS) shows that in the presence of hydrogen ZnO becomes n-type semiconductor. Calculations show that hydrogen improves the magnetic properties of the diluted magnetic semiconductor $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$.

Key words: DFT, Hydrogen, DMS.

ملخص

قمنا من خلال هذا العمل بدراسة تأثير الهيدروجين على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لشبه النواقل المغناطيسية المنحلة (DMS) $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ و $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ وذلك باستعمال نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). بينت النتائج المتحصل عليها أن ذرة الهيدروجين تفضل تشكيل مركب مع ذرة المنغاز داخل $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ بينما تفضل تشكيل مركب مع ذرة الأكسجين داخل $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$. أدت إضافة الهيدروجين إلى تغيير الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لشبه النواقل المغناطيسية المخففة $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ و $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$ حيث أنها قامت بتخفيض الحقل المغناطيسي لمادة $\text{Cd}_{0.875}\text{Mn}_{0.125}\text{Te}$ بينما قامت بالرفع من قيمة الحقل المغناطيسي لمادة $\text{Zn}_{0.963}\text{Cr}_{0.037}\text{O}$.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، الهيدروجين، شبه النواقل المغناطيسية المنحلة (DMS)